

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE EDUCACIÓN

CENTRO DE FORMACIÓN DEL PROFESORADO

**DEPARTAMENTO DE DIDÁCTICA DE LAS CIENCIAS
EXPERIMENTALES**



TESIS DOCTORAL

**Los orbitales en la educación química: un análisis mediante su
representación gráfica**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Francisco Barradas Solas

DIRECTOR

Pedro Sánchez Gómez

Madrid, 2016

LOS ORBITALES EN LA EDUCACIÓN QUÍMICA

UN ANÁLISIS MEDIANTE SU REPRESENTACIÓN GRÁFICA

Memoria que para optar al grado de doctor presenta
Francisco Barradas Solas
bajo la dirección del Dr. Pedro J. Sánchez Gómez

En Madrid a 4 de noviembre de 2015

Departamento de Didáctica de las Ciencias Experimentales
Facultad de Educación
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

LOS ORBITALES EN LA EDUCACIÓN QUÍMICA: UN ANALISIS MEDIANTE SU REPRESENTACIÓN GRÁFICA

RESUMEN

La constitución atómica de la materia está en la base de la química. Saber cómo se unen y cómo se separan los átomos es tener la clave de las transformaciones de la materia, que son el objeto de esta ciencia. Tendemos a imaginarnos a los átomos como pequeñas partículas, como bolitas, pero desde los años 1930 sabemos que no se puede entender su comportamiento microscópico mediante la física clásica. La mejor teoría que tenemos para este dominio es la mecánica cuántica, pero en ella la descripción más fundamental y completa de los sistemas no es a través de las variables clásicas, propias de las partículas, como la posición y el momento, sino de la *función de onda*.

La función de onda es un objeto matemático que contiene toda la información del sistema. Sin embargo, ni extraer esa información ni interpretarla es sencillo, lo que supone una serie de problemas. Por ejemplo, casi noventa años después de su nacimiento la teoría cuántica apenas está presente en la enseñanza secundaria.

Y el problema no afecta sólo al ámbito educativo. Por ejemplo, la química había desarrollado desde mediados del siglo XIX la teoría estructural, de enorme poder explicativo, que los químicos siguen empleando hoy en día. Además, si la función de onda de una partícula es un objeto extraño, la de un sistema de varias, como una molécula es, además, difícil de tratar matemáticamente. Pero la química necesitaba acceder a la estructura microscópica y a la reactividad de las moléculas...

Mucho antes de que el avance de la computación pusiera a disposición de los químicos herramientas para resolver por la fuerza sus problemas, ya habían desarrollado modelos para incorporar la mecánica cuántica de forma relativamente sencilla a su arsenal y en esos modelos los

protagonistas eran un tipo especial de funciones de onda, los orbitales.

Los orbitales son funciones de onda de una sola partícula y por tanto mucho más sencillas de calcular e interpretar que las de los sistemas complejos. A cambio, no dan cuenta de todas las complejidades de una molécula, por ejemplo de las interacciones entre sus electrones.

La química es una ciencia capaz de utilizar simultáneamente varios modelos diferentes e incluso contradictorios para cubrir su territorio y eso es lo que hizo, de más de una manera, con los orbitales, de origen cuántico, la teoría estructural clásica y los modelos semiclásicos del enlace a través de pares de electrones localizados. El resultado es un modelo híbrido y difícil de definir, pero eficaz, versátil, intuitivo, visualizable... y limitado, que se puede introducir incluso en niveles preuniversitarios.

A pesar de eso, la enseñanza de los modelos cuánticos sigue siendo problemática. A los alumnos les resultan complicados y muchos expertos creen además que los confunden y mezclan con los clásicos. Se trata, pues de un problema abierto.

Esta tesis tiene el propósito de dilucidar el papel de los orbitales en la educación química analizando casos de uso de sus representaciones gráficas, que son muy importantes en toda la química y aún más en estos modelos, que tienen un fuerte componente visual, analógico y metafórico.

Los resultados de los análisis muestran una notable coherencia de uso de las imágenes de orbitales en enseñanza e investigación:

En química los orbitales no son únicamente funciones matemáticas que se extienden por toda la molécula, sino también contenedores de electrones localizados que interaccionan por proximidad con transferencia de electrones. Muchas veces estos modelos intuitivos se utilizan después de los cálculos cuánticos para interpretar los resultados en términos próximos a la química estructural. Aquí está la principal diferencia con los usos educativos: en la enseñanza, especialmente la introductoria, el modelo intuitivo tiende a ser el único que se usa.

ORBITALS IN CHEMICAL EDUCATION: AN ANALYSIS THROUGH THEIR GRAPHICAL REPRESENTATIONS

ENGLISH ABSTRACT

Students' understanding of the orbital concept has been subject to considerable research and debate and often found at variance with a quantum mechanical ideal. Could it be the case that orbitals as actually used by practising chemists in teaching and research also differ from that ideal? Experience shows that this might often be the case. Through a series of examples of pictorial representations of orbitals found in textbooks and other educational materials, as well as in research papers, I argue that this is a common situation which deserves to be stated explicitly. I point out that, in particular, there is way in which orbitals are frequently employed deeply rooted in chemical thinking and compatible with a classical (in the sense of pre-quantum) approach. Many chemists employ quantum-like terms, and rely on concepts that look quantum, such as 'orbital', but they actually also play on the well-known ground of the classical structural ideas that can be traced back to the work of pioneers like Cannizzaro, Kekulé, or Van't Hoff. Considering the epistemological autonomy of chemistry with respect to quantum mechanics and given the fundamental role of these semi-classical ideas in chemistry, it is arguably natural to treat them in an equivalent fashion in chemical education.

Orbitals, a special type of mathematical functions used in the quantum description of the state of an atom or a molecule, play an important role in chemistry, which is consistent with the widely held view that quantum mechanics lies at the foundations of chemistry. Solving the Schrödinger equation is a rather complex mathematical enterprise and yo obtain a

wave function for any realistic chemical beyond the hydrogen atom, approximations must be adopted. One of those is the *orbital approximation*, in which the molecular wave function Ψ_{el} is written as a product of monoelectronic wave functions:

$$\Psi_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N)$$

These approximations are known for obvious reasons as independent electron models. These functions $\phi_n(r_n)$ [or by extension any other one-particle wave functions] are called *orbitals* in the language of quantum chemistry.

Thus, the suitable framework for properly understanding these orbitals is that of quantum mechanics. On the other hand, quantum theory is noted for its highly non-intuitive character, so it is not surprising that a number of papers have called into question the usage of quantum mechanical concepts in introductory chemistry courses. Some have gone even further asking whether “quantum - chemical concepts are suitable for secondary students” (and getting more than a few negative answers!).

Analyses often find that students often use quantum concepts, in particular that of the orbital, in a classical way or, more generally, that “the learners’ mental models [are] simple and realist in nature”. By ‘realist’ it is meant that, in particular, mathematical quantum orbitals are thought as actually existing physical objects. Most students, according with this line of argument, would believe that, for example, an isolated carbon atom has four hybrid sp^3 orbitals distributed in a tetrahedron-like way around its nucleus.

Some authors talk about alternative conceptions or misconceptions which must be dealt with. Others argue for the inadequacy of orbitals in introductory chemistry like this: quantum mechanics is conceptually difficult, so most introductory level students will be unable to grasp it properly, developing, for instance, erroneous conceptions about orbitals which, in particular, will be used in a simplified classical way. Therefore, orbitals are not to be taught in introductory chemistry courses.

That train of thought does have a solid internal logic, but on the other

hand, as I shall try to show, chemists do employ routinely their own version of orbitals. Those *chemical orbitals* lie at the very core of structural chemical reasoning and share with students' alternative conceptions some elements; notably a good measure of classical "realism". The paradoxical conclusion would be that in order to teach chemistry you cannot employ common chemical arguments.

Many chemists use a mixture quantum concepts grafted onto classical structural theory and (semi)classical electronic bond theory. This *Folk Molecular Theory* (FMT) has proved solidly useful in guiding chemical practices for decades. The concept of orbitals as akin to classical physical objects is part of FMT, and it is instrumental in the way most chemists think about molecular structure. In other words, if one gives up any a priori pretension of reducing chemistry to physics, chemical orbitals can be as legitimate a tool as any other in order to make sense of the molecular structure. The question would be then if such a conceptual approach is actually being taken by chemists, and, in particular, if it is the way chemical concepts are actually being taught.

I will assume that the answer to the previous question is yes, as a random walk through the literature, both technical and educational will show to the educated eye. In this study I shall focus on the usage of orbitals through a series of case studies of their visual representation in the research and educational literature being particularly alert for occurrences of chemical orbitals.

But, why study visual representations? The visual dimension of science, and particularly of chemistry has long been recognised as central to learning and research. It has been held that "visualization is of [models], and produces, models" and the development of models and its representations are crucial in the production and dissemination of knowledge.

Graphical representations of orbitals are easily found in any chemistry textbook (either general, organic or inorganic and even at the secondary education level). They are used both to represent structures and processes, the latter being even especially relevant to my present

purposes. Reaction mechanisms and bonding schemes are perhaps the most relevant examples of these processes. As I will show, they are also widely used in research literature in a consistent way that is actually not essentially different from that of education and that comprises a small number of models of which more will be said later.

Before the case studies, I shall present a series of historical examples of the way chemists usually employ orbitals in their structural reasoning, focusing on how the original mathematical meaning of the term “orbital” changes into something completely different.

In some educational texts (most notably the older ones), graphical representations of orbitals are used to illustrate qualitatively a calculation that is explicitly performed. In a more quantitative way, similar images are used to support the verbal reasoning about the fact that the value of, say, an overlap integral is zero due to symmetry reasons.

Nevertheless, in most cases, this close and explicit connection between the diagrams and the calculation is not present; therefore orbitals or, rather, their graphical representations, might begin to acquire quasi-material status. Its interaction on the surface of the paper or the screen can be interpreted by learners as reflecting what actually happens to atoms and molecules. This is even clearer in animations, as the case studies show.

Even more striking examples have evolved and one recurring case involves the study of reactivity through the depiction of the frontier orbitals of two species, which act as source and sink of electrons, whose flow is represented by arrows. Arrows represent in classical terms the motion of electrons during the formation and breaking of bonds. From the moment this is introduced, the interaction of frontier orbitals can, and I am tempted to say will be visualised classically. It must be noticed that in many cases learners have been provided only with the barest essentials about formal quantum chemistry and what will probably remain is this visual model, which conveys the idea of an identification between the orbital and its graphical representation as a well defined volume of space: interactions between chemical species are ready to be reified as the

contact (or some times overlap and merging) of those regions. These examples show a line of reasoning strikingly similar to that of classical chemistry, where bond formation is due to the interaction between the outer electrons of the reactant species even if, according to orthodox quantum mechanics, electrons cannot be tagged or individualised.

The outcome of the case studies is a rather consistent model across education *and* research in which orbitals are not wave functions, but localised electron containers with a definite energy and capacity (0, 1 or 2 electrons, seen as classical particles) which interact through physical contact with the attendant flow of electrons.

Todos los elementos (fragmentos de texto e imágenes) que no son de elaboración propia aparecen en esta tesis claramente identificados conforme a lo dispuesto en la legislación española sobre propiedad intelectual (Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual) modificado por el artículo único 7 de la Ley 23/2006, de 7 de julio. Ref. BOE-A-2006-12308:

Artículo 32. Cita e ilustración de la enseñanza.

1. Es lícita la inclusión en una obra propia de fragmentos de otras ajenas de naturaleza escrita, sonora o audiovisual, así como la de obras aisladas de carácter plástico o fotográfico figurativo, siempre que se trate de obras ya divulgadas y su inclusión se realice a título de cita o para su análisis, comentario o juicio crítico. Tal utilización sólo podrá realizarse con fines docentes o de investigación, en la medida justificada por el fin de esa incorporación e indicando la fuente y el nombre del autor de la obra utilizada.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
2	LOS ORBITALES Y SU REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN LA MECÁNICA CUÁNTICA	11
2.1	¿POR QUÉ ESTUDIAR LOS ORBITALES? ¿POR QUÉ SUS REPRESENTACIONES GRÁFICAS?	12
2.1.1	Los orbitales	12
2.1.2	Las representaciones gráficas en la ciencia	13
2.2	LA FUNCIÓN DE ONDA Y LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	15
2.2.1	Los postulados de la mecánica cuántica	15
2.2.2	El átomo de hidrógeno	19
2.2.3	Representaciones gráficas más utilizadas	21
2.3	SOBRE LA INTERPRETACIÓN Y LA OBSERVABILIDAD DE LAS FUNCIONES DE ONDA	23
2.3.1	Interpretaciones de la función de onda	24
2.3.2	Sobre la posibilidad de obtener imágenes de las funciones de onda u orbitales	25
2.4	MOLÉCULAS	26
2.4.1	El hamiltoniano	26
2.4.2	Métodos de solución: la aproximación orbital	27
2.5	UNA EXCURSIÓN: DE LA MECÁNICA CUÁNTICA A LA QUÍMICA CUÁNTICA	32
2.5.1	“Ocupación” de los orbitales	32

2.5.2	Orbitales moleculares y diagramas de energía	33
2.5.3	Avisos finales: indistinguibilidad de los electrones y no unicidad de los orbitales	36
2.6	DISCUSIÓN	37
3	LOS ORBITALES EN LA QUÍMICA Y SU ENSEÑANZA	39
3.1	LA INADECUACIÓN DE LOS ORBITALES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA PARA LA QUÍMICA	40
3.2	ORBITALES HÍBRIDOS Y MODELO DEL ENLACE DE VALENCIA	41
3.3	PEQUEÑA HISTORIA DEL USO DE LOS ORBITALES	44
3.4	LA APORTACIÓN DE LA FILOSOFÍA DE LA QUÍMICA	51
3.4.1	La filosofía de la química y los orbitales	52
3.4.2	La filosofía de la química y la educación	55
3.5	LOS MODELOS EN LA QUÍMICA Y EN SU ENSEÑANZA	58
3.5.1	Intermedio: el núcleo químico de la química	59
3.5.2	Modelos en química: Folk Molecular Theory	60
3.5.3	Modelos, metáforas y analogías y en la enseñanza de la química	64
3.5.4	Las dificultades en la enseñanza de los modelos: conceptos alternativos modelos híbridos	66
3.6	RESUMEN Y DISCUSIÓN	68

4 LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS ORBITALES EN LA ENSEÑANZA: ESTUDIOS DE CASO	69
4.1 LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS EN LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS	70
4.2 SOBRE LA ELECCIÓN Y EL ANÁLISIS DE LOS CASOS	72
4.3 IMÁGENES ESTÁTICAS: ESTUDIOS DE CASO	76
4.4 ANIMACIONES: ESTUDIOS DE CASO	119
4.5 CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN	129
4.5.1 Definición de los orbitales	129
4.5.2 Uso de los orbitales como contenedores de electrones	130
4.5.3 Uso de los orbitales en interacción: El enlace	135
4.5.4 Uso de los orbitales híbridos	138
4.5.5 Conexión con el lenguaje químico	139
5 LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE ORBITALES EN LA LITERATURA PROFESIONAL. COMPARACIÓN CON LA ENSEÑANZA	145
5.1 LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS ORBITALES Y SU USO EN LA LITERATURA DE INVESTIGACIÓN: ESTUDIOS DE CASO	146
5.2 UN CASO ESPECIAL: EL PENTACENO	163

5.3 DISCUSIÓN: COMPARACIÓN ENTRE LOS USOS EDUCATIVOS Y
EN INVESTIGACIÓN DE LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE
LOS ORBITALES 175

5.3.1 Tipos de representaciones gráficas de orbitales y su
función 175

5.3.2 Rasgos del uso de los orbitales 177

6 CONCLUSIONES 179

APÉNDICES

ORBITALS IN CHEMICAL EDUCATION 183

Barradas-Solas, Francisco y Sánchez Gómez, Pedro J. (2014). Orbitals in chemical education. An analysis through their graphical representations. *Chemistry Education Research and Practice*, **15**(3), 311–319.

REFERENCIAS 193

TO.THE.ONLIE.BEGETTERS.
ALL.HAPPINESSE.
WISHETH.
THE.WELL-WISHING.
ADVENTURER.IN.
SETTING.
FORTH.

P.B.

Blanca te quiero,
como flor de azahares
sobre la tierra.
Pero no mía.

Oh, the Places You'll Go!

Ah, tudo é símbolo e analogia!

Ah, tudo é símbolo e analogia!
O vento que passa, a noite que esfria
São outra coisa que a noite e o vento —
Sombras de vida e de pensamento.
Tudo que vemos é outra coisa.
A maré vasta, a maré ansiosa,
É o eco de outra maré que está
Onde é real o mundo que há.
Tudo que temos é esquecimento.
A noite fria, o passar do vento
São sombras de mãos cujos gestos são
A ilusão mãe desta ilusão.

Fernando Pessoa

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas centrales de la química es averiguar cómo se unen los átomos para formar los distintos compuestos que constituyen la materia. Desde la consolidación de la mecánica cuántica hacia 1930 los átomos ya no pueden verse simplemente como partículas clásicas, como *bolitas*. En la teoría cuántica a cualquier sistema –y particularmente a los átomos– le corresponde una función matemática que contiene toda la información relevante sobre él, la *función de onda*.

Si se quiere estudiar cuánticamente, por ejemplo, la molécula de etano ($\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$), una estrategia posible es partir de las funciones de onda individuales de los átomos aislados para construir la de la molécula. En la educación química es tradicional empezar (en los primeros años de universidad y a veces al final de secundaria) considerando dos átomos aislados, digamos los dos carbonos, que se acercan e interaccionan para formar un enlace que los mantiene unidos. Para resolver el problema se deben calcular las funciones de onda moleculares a partir de *orbitales atómicos* (una clase de funciones de onda especialmente sencilla por corresponder a un único electrón). El proceso puede hacerse de manera puramente matemática, sin recurrir a ninguna imagen, pero en la enseñanza eso *nunca* sucede así. Hasta en los tratamientos que no son puramente cualitativos se presentan gráficamente los orbitales atómicos y se muestra su modificación al solaparse para formar el enlace.

En 2011 se publica en la revista *Journal of Chemical Education*, probablemente la más difundida en su clase, el artículo *Shake For Sigma, Pray For Pi: Classroom Orbital Overlap Analogies* una analogía para la formación de enlaces a partir de orbitales atómicos (fig. 1-1).

Cada mano representa un orbital atómico; su unión con otra mano representa la interacción que da lugar a la formación de un enlace.

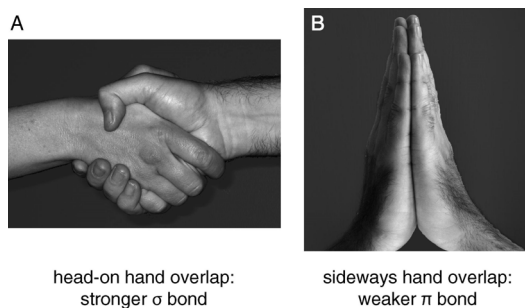


Fig. 1-1: Formación de enlaces sigma (izquierda) y pi (derecha) por solapamiento de orbitales atómicos (Dicks, 2011)

Algún tiempo después aparece en la misma publicación (que, por cierto, también acoge contribuciones sobre filosofía de la química) otra analogía elaborada por alumnos de enseñanza secundaria a los que se había pedido una manera simple de introducir los orbitales. El resultado es el *modelo de la tienda de bombones* en el que, como si fueran objetos independientes, se representan por separado los electrones y los orbitales; los primeros por bombones y los segundos por cajas:

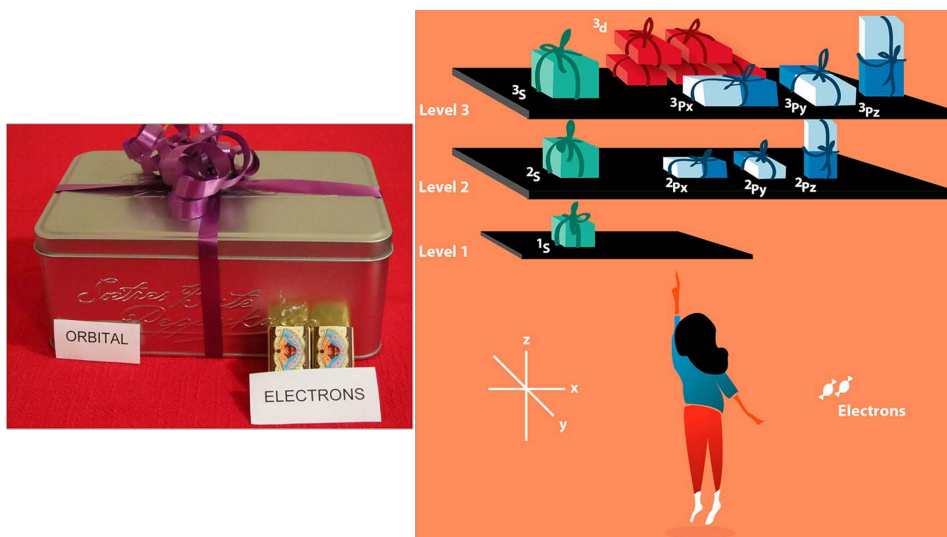


Fig. 1-2. Los electrones son bombones o chocolatinas que se colocan dentro de cajas, que representan a los orbitales. Las cajas pueden colocarse en un conjunto discreto de baldas, que representan los distintos niveles de energía de un átomo, cada uno de ellos con una capacidad definida. (Liguori, 2014)

Estas analogías bien podrían parecer a primera vista casos extremos y quizá anecdóticos, en el mejor de los casos poco más que reglas mnemotécnicas de consumo exclusivo en la enseñanza más elemental de la química. Sin embargo, resultan ser, al menos, visualmente coherentes con las representaciones gráficas más tradicionales de la formación de enlaces por solapamiento de orbitales (figura 1-3) o de la asignación de electrones a orbitales (fig. 1-4).

En la figura 3, procedente de un texto online estándar, las formas geométricas que representan a los orbitales también se aproximan y se unen para formar enlaces, de forma similar a lo que sucede con las manos.

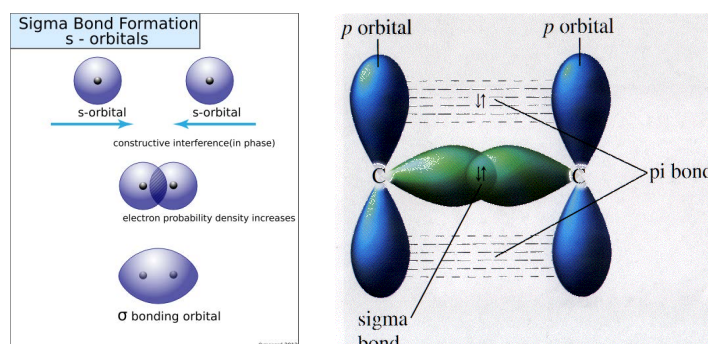


Fig. 1-3: Formación de enlaces sigma (izquierda) y pi (derecha) por solapamiento de orbitales atómicos (Fuente: Chemistry 301, University of Texas)

Pero quizá de trate solamente de un ejemplo de “ciencia escolar” o “transposición didáctica” particularmente alejado de su fuente disciplinar...

La figura 4, procedente de un artículo de investigación parece indicar lo contrario. En ella, los lóbulos superiores de los orbitales actúan como contenedores de electrones, representados por flechas (que hacen alusión a su momento angular intrínseco o espín).

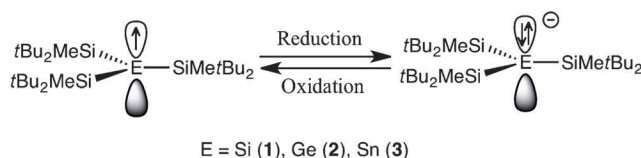


Fig. 1-4: Reversible electrochemical anodic reduction-oxidation process of radicals 1-3 (Maruyama et al. 2014, Scheme 1)

por no hablar de esta otra donde el papel de la niña que coloca los bombones lo hacen las flechas rosas que simbolizan la transferencia de electrones entre orbitales:

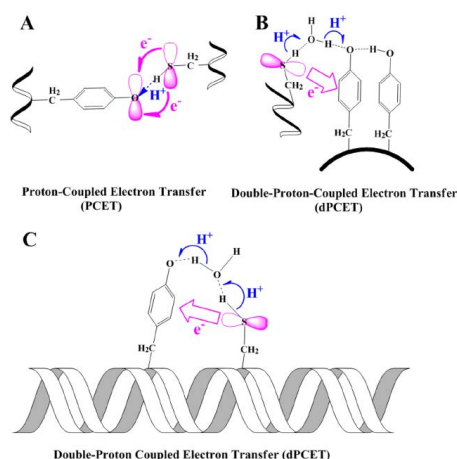
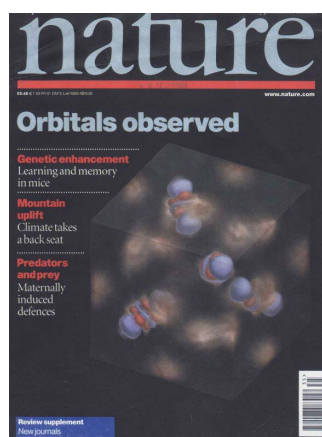


Fig. 1-5 diferentes mecanismos para las reacciones de transferencia de protones/electrones de la Cys a la Tyr• en proteínas con distintas microestructuras.
[Scheme 1 de Chen et al. (2014)]

Este tipo de representaciones de funciones de onda, que aunque puedan ser simbólicas con en la figuras 1-4 y 5, tienen marcadas connotaciones realistas, pareció recibir un fuerte apoyo de una serie de resultados de nuevas técnicas de imagen a partir de 1999. Todo empezó cuando *Nature*, la revista científica generalista de mayor impacto, publicó en su portada una imagen (Fig. 3) con el titular *Orbitals observed*. La figura correspondía a un artículo de investigación acompañado por otro de carácter más divulgativo encargado por *Nature* y titulado *Electrons seen in orbit*. El comentario afirmaba que “The classic textbook shape of electron orbitals has now been directly observed”. Ciertamente, la imagen es notablemente similar a una clase muy extendida de ilustraciones de libros de texto que también aparece en artículos de investigación.

Fig. 1-6: (Zuo et al., 1999, comentado en Humphreys, 1999) portada de *Nature*, 2 de septiembre de 1999



Resultados de ese tipo con distintas técnicas han seguido apareciendo hasta hoy, acompañados de reseñas con titulares parecidos, tales como “New Microscope Reveals the Shape of Atoms. Improved field-emission microscope images electron orbitals, confirming their theoretical shapes” o “A New Look at the Hydrogen Wave Function”, correspondiente esta última a un artículo en el que se afirma que “A newly-developed 'quantum microscope' uses photoionization and an electrostatic magnifying lens to directly observe the electron orbitals of an excited hydrogen atom” (ver fig. 1-7).

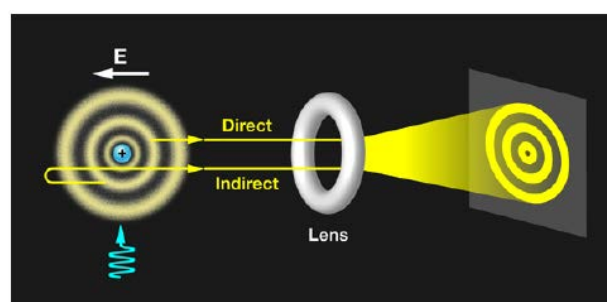


FIG. 1: A photoionization microscope provides direct observation of the electron orbital of a hydrogen atom. The atom is placed in an electric field E and excited by laser pulses (shown in blue). The ionized electron can escape from the atom along direct and indirect trajectories with respect to the detector (shown on the far right). The phase difference between these trajectories leads to an interference pattern, which is magnified by an electrostatic lens. (APS/Alan Stonebraker)

Fig. 1.7: (Smeenk, 2013)

Sin embargo, muy pronto empezaron a aparecer artículos de químicos y filósofos de la química poniendo en duda que realmente

se hubieran observado los orbitales y alertando a los educadores sobre los cantos de sirena del realismo que tales noticias implicarían. Por ejemplo “Have Orbitals Really Been Observed? They cannot be observed, period” decía el experto en filosofía y educación químicas Eric Scerri (2001a, 2002). El principal argumento afirma que los orbitales son construcciones puramente matemáticas, funciones en un espacio abstracto que representan amplitudes de probabilidad, por lo que no pueden ser entes observables (además de ser, salvo en el caso de un átomo de hidrógeno aislado, herramientas de cálculo en modelos aproximados y en todo caso entes ficticios los electrones aislados en moléculas y sólidos).

Aún más, el concepto ingenuo de orbital con marcadas connotaciones realistas que subyace a analogías y representaciones gráficas como las de las figuras 1 a 3 también ha sido denunciado como generador de conceptos alternativos, erróneos desde el punto de vista de la mecánica cuántica. En este caso, los conceptos relativos sobre lo que llamaré tentativamente *orbitales químicos* son generalmente introducidos por los educadores, se integran en modelos híbridos (donde se mezclan con otros de modelos históricos precuánticos) y se ven reforzados por las tendencias mayoritariamente realistas de los alumnos.

A la vista de todo lo anterior, los profesionales de los niveles iniciales de la educación química harían bien en preguntarse:

¿Habría que renunciar al uso de los orbitales con sus adherencias realistas para tratar el enlace químico y otros temas relacionados?

Así se sugerido con frecuencia a pesar de la ubicuidad de dichos tratamientos. Sin embargo, desde la filosofía de la química surge otra posible solución al dilema:

Si bien para la mecánica cuántica las funciones de onda son estrictamente no observables, la química puede operar autónomamente respecto a ella mediante modelos aplicables en lo que se ha llamado *the chemical core of chemistry* (y también *química molecular* o *química estructural*). Tales modelos han sido denominados *Folk Molecular Theory* y también *semiautonomous, nonfundamental, fundamentally based, approximate theory*. Los orbitales químicos y su equipaje realista forman parte de muchos de esos modelos,

indudablemente híbridos, que una buena parte de los químicos siguen empleando en su práctica diaria. Este hecho podría utilizarse para legitimar su enseñanza y me lleva a formular una pregunta previa a la anterior:

¿Deben los educadores atender a los criterios de la teoría cuántica a la hora de emplear los orbitales en la enseñanza de la química?

A pesar de que existen numerosas respuestas a las dos preguntas anteriores, no hay presentaciones claras del papel de los orbitales químicos en los modelos implicados. La razón es, muy probablemente, que no están bien definidos, puesto que a menudo son un conjunto informal de ideas estructurales y reglas semiempíricas. Sin embargo, mi hipótesis es que los usuarios profesionales de esos modelos pueden reconocer esas ideas y reglas y distinguirlas de la física cuántica cuando se les hace reflexionar sobre ellas. Si ello fuera así, la pregunta

¿Cuáles son las diferencias entre los orbitales de la física cuántica y los orbitales químicos?

tendría una respuesta bien definida. Es justamente una situación así en la que es más indiscutible y fructífera la posibilidad de buscar el significado de los orbitales químicos a través de su uso en los modelos. En cuanto a la vía para hacerlo, partiré de que es un hecho aceptado que la química es una ciencia especialmente visual pues, más allá de que el uso de representaciones gráficas sea muy frecuente en la enseñanza y la investigación, en grandes áreas de la química el razonamiento visual – espacial ocupa un lugar dominante. Particularmente, en los modelos en los que aparecen los orbitales químicos, su uso es visual antes que matemático.

Aún más, hay fuertes indicaciones de que las representaciones visuales permiten acceder al conocimiento tácito de una forma que la interacción simbólica verbal no lo hace.

Por eso, ***me propongo estudiar en esta tesis las representaciones gráficas de los orbitales en su función de apoyo al razonamiento en la educación y la investigación químicas, describiendo sus elementos fundamentales, comparando su uso en ambos ámbitos y contrastándolo con el de la física cuántica.***

No se excluyen de partida los casos en los que el uso está de acuerdo con la mecánica cuántica pero, dadas las motivaciones de esta tesis –que dan lugar a las tres preguntas anteriores– buscaré lo que antes he llamado orbitales químicos. Son estos casos que difieren de la teoría original de las funciones de onda los que más tarde podrán ayudar a encontrar las respuestas.

Tal como se hace en la literatura sobre filosofía y educación químicas, estoy dando por supuesto que existe un uso consistente a grandes rasgos y muy extendido de los orbitales químicos en la *Folk Molecular Theory* o modelos similares, por lo que bastará estudiar una serie de casos representativos elegidos por su claridad y su amplia difusión.

Finalmente, respecto a la posible utilidad de mi tesis, en la enseñanza estos modelos se usan a menudo de forma aparentemente inconsciente. Así sucede, por ejemplo, cuando se invoca a la mecánica cuántica como base de la química y después se salta sin más a emplear elementos de la *Folk Molecular Theory*. Un primer paso para favorecer el uso consciente de los modelos es hacer aflorar con claridad el significado efectivo y las implicaciones de tales elementos. Eso permitiría plantear explícitamente el problema de la adecuación del uso de los orbitales químicos en la enseñanza y el papel prescriptivo o no de la física cuántica al respecto.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

La creación de la mecánica cuántica a finales de los años 1920 tuvo una influencia inmediata y profunda en la teoría química: los átomos ya no podrán considerarse en todos los contextos (aunque sí, con aproximación suficiente, en algunos) como partículas clásicas. En mecánica cuántica el objeto fundamental que representa el estado de los sistemas es la función de onda. Siendo los orbitales el tipo especial de función de onda que se usa en química, su importancia queda establecida.

Pero, ¿por qué sus representaciones gráficas? Numerosos estudios de caso muestran que en la ciencia las representaciones gráficas no tienen (en general) un papel auxiliar, sino que son parte integral del

discurso científico, especialmente en disciplinas que, como la química tienen modelos marcadamente visuales.

El capítulo 2 trata de *las funciones de onda, los orbitales y su representación gráfica en la mecánica cuántica*. El primer objetivo es establecer las características de las funciones de onda desde el punto de vista de la mecánica cuántica (considerada como teoría física en contraposición a la química). Siguiendo con el énfasis en lo visual, el segundo objetivo será establecer las características principales de las representaciones gráficas de los orbitales y sus modalidades de uso (especialmente la de *apoyo al razonamiento* o, en muchos casos, de *razonamiento verbal – visual*). Finalmente, se trata de ver lo que la física cuántica tiene que decir sobre las supuestas imágenes de los orbitales (y otras funciones de onda) que vienen apareciendo en la literatura profesional y divulgativa desde finales de los años 1990 y a través de ellas introducir la posición *ortodoxa* (y mayoritaria, si la hubiera) de la física sobre el carácter observable o no y la *realidad* de las funciones de onda.

Desde que Dirac afirmara por primera vez en 1929 que tras lo que hoy llamamos *revolución* cuántica “The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of... the whole of chemistry are... completely known” muchos otros físicos de renombre lo han repetido (Weinberg, Wilczek) y en cierto modo ha pasado a formar parte del *conocimiento común* sobre la ciencia.

Sin embargo, tal como explico en el capítulo 3, al menos a partir los años 1990 el crecimiento y consolidación de la disciplina de la filosofía de la química, así como su extensión hacia la investigación en educación está haciendo cada vez más visible un rango de posturas alternativas según las cuales la reducción de la física a la química como teoría fundamental es problemática, si no imposible.

Uno de los campos que evidenciarían la autonomía epistemológica de la química (al menos de buena parte de ella) es la existencia de modelos muy extendidos y potentes para la química molecular que, por conveniencia, agruparé bajo el nombre *Folk Molecular Theory* (FMT). Gracias a ellos se ha podido afirmar que “in chemistry, revolutions may be less frequent than the grafting of a new way of thinking onto an old stock” (Hoffmann 2007). pues combinan elementos clásicos y cuánticos de una forma que puede explicar

figuras como las que hemos visto, quizá escandalosas desde la mecánica cuántica.

Los capítulos anteriores conducen a los dos (4 y 5) que han de servir para establecer las conclusiones de esta tesis: la descripción del uso de los orbitales en estudios de caso de imágenes estáticas, animaciones y vídeos elegidos por su claridad y su difusión de entre los innumerables ejemplos posibles. De la comparación entre lo que sucede en los ámbitos educativo y de investigación surgirá una caracterización más completa de los *orbitales químicos*, que son elementos fundamentales de la FMT.

El capítulo final recoge las conclusiones de la tesis. Tras haber dejado establecidas la relevancia de las representaciones gráficas de los orbitales en la enseñanza y la investigación químicas, los estudios de caso muestran que dentro de la química molecular o estructural aparecen de forma consistente y significativa algunos rasgos:

Los orbitales actúan como contenedores de electrones.
Las reacciones químicas suponen su solapamiento
efectivo y el flujo de electrones entre contenedores.

Y, sobre todo en enseñanza este otro, que no es enteramente independiente del primero:

Los orbitales se emplean como objetos físicos residentes
en el espacio tridimensional ordinario que se modifican
cuando se forma un enlace químico.

La conclusión termina con la respuesta a las preguntas que plantea esta introducción.

NOTA: En un apéndice se incluye el artículo

Barradas-Solas, F., y Sánchez Gómez, Pedro J. (2014). Orbitals in chemical education. An analysis through their graphical representations. *Chemistry Education Research and Practice*, **15**(3), 311–319.

publicado por mi y por el director de esta tesis como parte del proceso de su elaboración.

2. LOS ORBITALES Y SU REPRESENTACIÓN GRÁFICA EN LA MECÁNICA CUÁNTICA

El instrumento fundamental para conseguir los objetivos de esta tesis es el estudio y discusión de casos de representaciones gráficas de orbitales, por lo que un primer paso será establecer su importancia en la ciencia y después definir los términos del análisis.

La importancia de las representaciones gráficas radica en la posibilidad que tienen de encarnar modelos científicos y permitir además el acceso al conocimiento tácito que suponen esos modelos de un modo innacesible por otros métodos.

Mi objeto de estudio son los orbitales, un tipo especial de función de onda nacido en la mecánica cuántica, a la que se dedica buena parte del capítulo. Tras establecer el papel de la función de onda como objeto fundamental de la descripción cuántica de los sistemas físicos comienza el viaje que lleva a la química; desde el átomo de hidrógeno hasta las moléculas.

Para tratar sistemas complejos como las moléculas hay que desarrollar métodos de aproximación y es justo en ese paso cuando se hace la suposición crucial que conduce a los orbitales: que es posible, al menos como primera aproximación, tratar a los electrones de una molécula como si fueran independientes. Ahí está la aproximación orbital, cuyos límites deben quedar claros antes de continuar hacia la química cuántica.

2.1 ¿POR QUÉ ESTUDIAR LOS ORBITALES? ¿POR QUÉ SUS REPRESENTACIONES GRÁFICAS

2.1.1 Los orbitales

La propia centralidad de los electrones en la química hace complicado justificar su importancia. Si se trata de estudiar las propiedades y las transformaciones de las sustancias que componen la materia y se tiene en cuenta su constitución atómica, la necesidad de tener en cuenta a la mecánica cuántica es inescapable.

En efecto, se sabe desde principios del siglo XX que para sistemas con acciones características que no sean muy grandes en comparación con la constante de Planck¹ la física clásica falla y hay que sustituirla por la mecánica cuántica. Los datos espectroscópicos para átomos, moléculas y cristales los colocan claramente en el dominio cuántico en cuanto a su estructura se refiere.

La estructura atómica de la materia empezó a estar al alcance de los químicos por medios indirectos desde principios del siglo XIX, pero el problema de cómo se mantenía tal estructura resultó insoluble hasta la llegada de la mecánica cuántica. En esta teoría el objeto fundamental con el que se representan los estados de los sistemas físicos es la función de onda. Siendo los orbitales un tipo de función de onda, su importancia capital en la química queda justificada².

Paralelamente, es necesario señalar que para justificar empíricamente la importancia de los orbitales en química basta abrir al azar libros de texto y artículos de investigación, que se encontrarán repletos no ya de referencias a los orbitales, sino también de sus representaciones gráficas.

1 Acción = energía · tiempo. Para construir la acción característica de un sistema se multiplican una energía característica por un tiempo característico. La constante de Planck vale $h \approx 6,626 \times 10^{-34}$ J·s y para el estado fundamental del átomo de hidrógeno es fácil calcular que la acción característica es del orden de 10^{-33} J·s.

2 Como veremos, los orbitales han recibido en química otras definiciones. Sin embargo, esta es la primera y la única universalmente aceptada (sin adjetivos a diferencia, por ejemplo de los orbitales *químicos*).

2.1.2 Las representaciones gráficas en la ciencia

Por razones no muy distintas a las del apartado anterior, justificar la importancia de las representaciones visuales en la ciencia, y en particular en la química es complicado más allá de la observación trivial de que los textos científicos de todo tipo están repletos de imágenes y la nada trivial de que su función en el discurso es muy a menudo irremplazable por la parte verbal sola.

Según indican Gross y Harmon (2013), no parece haber una teoría general para el papel de las representaciones visuales en la ciencia. Grosholz y Hoffmann (2000) señalan una posible causa de la poca atención a lo visual; se trataría del dominio del positivismo lógico en la filosofía de la ciencia, que sólo recientemente se ha levantado.

Sin embargo, no es necesaria una teoría general para mantener que la interacción entre lo visual y lo verbal es imprescindible al menos en una buena parte del discurso científico³. Esto ha sido demostrado en muchos estudios de caso, como por ejemplo el de Grosholz y Hoffmann (2000), que analiza un artículo de investigación sobre una molécula que podría servir como modelo de actividad de los anticuerpos.

El título de ese artículo, “How Symbolic and Iconic Languages Bridge the Two Worlds of the Chemist” resume bien la conclusión principal: la conexión entre los dos mundos en los que se mueven los químicos, el macroscópico de las sustancias y el submicroscópico de átomos, moléculas y cristales, sólo es posible gracias a la interacción entre el lenguaje simbólico de la química y las representaciones visuales⁴ sin las que ciertos objetos no se podrían definir.

Además las imágenes, por ejemplo las fórmulas estructurales y los modelos moleculares, no son ontológicamente neutras sino que tienen connotaciones realistas. El estudio que hago en el capítulo 5 de varios artículos en los que aparece la molécula de pentaceno y

³ O dicho de otro modo, que lo visual forma parte, en interacción con lo verbal, del razonamiento científico.

⁴ No se puede dejar de señalar aquí “Representations in Chemistry”, el estudio clásico de Hofmann y Laszlo (1991). Para más ejemplos en la misma línea, ver también el análisis de Grosholz (2007, pp. 126 – 156) sobre el uso de la teoría de grupos en el estudio de la estructura electrónica de las moléculas, los estudios de casos de François Bastide (1990) desde un punto de vista semiótico, varios análisis de Andrea Woody (2000, 2004a, 2004b), especialmente sobre los diagramas de energía para orbitales moleculares y, pasando a la biología, el análisis de Perini (2013) del uso de diagramas en el razonamiento.

otras similares (caso 5.1-8) llega a conclusiones similares, pero incluyendo además las representaciones gráficas de orbitales.

Otro estudio de caso con una perspectiva semejante es el de Cambrosio, Jacobi y Keating (2006) sobre la teoría de los anticuerpos de Linus Pauling. En la página 190 de “Arguing with Images: Pauling's Theory of Antibody Formation” puede leerse (el énfasis es mío):

if images... do not merely illustrate theoretical views, but are means of arriving at and embodying such views, then a history of science limited to theoretical and textual pronouncements misses part of the action.

Aún más cerca de los temas de esta tesis están los artículos de W. Goodwin (2009; 2010) que tratan del papel de las fórmulas estructurales en el razonamiento químico. Goodwin se pregunta por la manera en que las fórmulas estructurales incorporan la teoría de la química orgánica. Esta es su conclusión (el énfasis es mío):

The structural formulas of organic chemistry do not standardly express claims; they are not the sorts of things that can be regarded as true or false all by themselves⁵. Still we have seen two distinct ways that these visual representations can contribute to scientific discourse—as something like descriptive names and as models.

Esta será mi posición a partir de ahora: las imágenes de los textos científicos pueden encarnar modelos científicos, lo que constituye motivo suficiente para estudiarlas. Aún más allá, diversos estudios sugieren fuertemente que las representaciones visuales permiten acceder al conocimiento tácito de un modo que la interacción verbal simbólica no puede. En palabras de Reiner (2009):

Thus visual-spatial representations of non-explicit knowledge turn into pictorial representations for communication. It is powerful because it allows access and retrieval of tacit knowledge, inaccessible by symbolic interaction.

A partir de los casos que estudio en los capítulos 4 y 5, trataré de mostrar la posibilidad de que las representaciones gráficas de los orbitales incorporen un modelo ultrasimplificado y en buena

⁵ Estos artículos forman parte de la discusión iniciada por Perini (2005) que en un artículo titulado “The Truth in Pictures” afirmaba que las imágenes contribuían al razonamiento científico por su capacidad de ser por sí mismas verdaderas o falsas. A este argumento han respondido, entre otros Meynell (2008) y Goodwin (2009; 2010).

medida visual derivado la mecánica cuántica que la química ha incorporado a su arsenal y que introduciré en el capítulo 3.

Antes de buscar imágenes que incorporen ese modelo (o, en su caso, modelos) en textos de enseñanza e investigación, introduciré en este capítulo de forma muy breve la mecánica cuántica de modo que más tarde se puedan comparar ambos.

2.2 LA FUNCIÓN DE ONDA Y LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER-

We are enchanted, we are immaculate, we are selected.

Expondré a continuación los postulados de la mecánica cuántica relevantes para esta tesis según la formulación generalmente aceptada (Weinberg, 2015, ch. 3; Shankar, 2012, ch. 4; Cohen-Tannoudji, Diu y Laloë, ch. III; Galindo y Pascual, 1989, cap. 2).

Lo haré de forma extremadamente simplificada, ignorando todo lo que no sirva a mi objetivo de definir los términos y dejar bien claras las aproximaciones de manera que resulte útil para el análisis posterior.

2.2.1 Los postulados de la mecánica cuántica

Estados de un sistema físico

El primer postulado de la mecánica cuántica identifica los estados de un sistema:

*Los estados de un sistema físico se representan mediante un elemento, el **vector de estado**, $|\Psi\rangle$ de un espacio⁶ vectorial complejo y con norma finita, el **espacio de estados**.*

⁶ Técnicamente, un espacio de Hilbert.

Ejemplo: espín $\frac{1}{2}$

Pensemos en un *modelo de juguete* en el que nuestro sistema es una partícula de espín $s = \frac{1}{2}$. Supongamos que el espín es la única propiedad relevante de la partícula (por ejemplo, está fija de modo que el estado no depende de la posición). El resultado de la medida del espín a lo largo de una dirección cualquiera sólo puede dar dos resultados, convencionalmente denotados “+” y “-”.

Sin embargo, el estado de la partícula puede ser cualquier combinación lineal de esos dos estados, $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ que forman una *base* del espacio de estados representada gráficamente en la figura 2.2-1:

$$|\Psi\rangle = c_+|+\rangle + c_-|-\rangle$$

siempre que se cumpla que $c_+^2 + c_-^2 = 1$ (en realidad bastaría que esta cantidad sea finita; la he elegido igual a uno por comodidad).

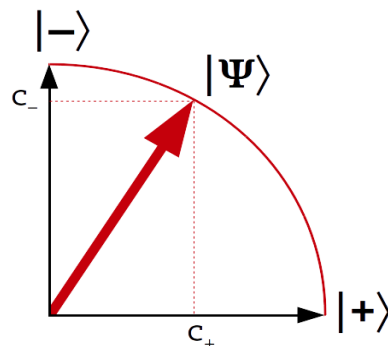


Fig. 2.2.1-1: una representación del espacio de estados de espín $\frac{1}{2}$.

Si queremos trabajar con una representación más concreta que el vector $|\Psi\rangle$ podríamos definir la función de onda de spin (que es discreta) mediante sus componentes o coordenadas en esa base: $\Psi = (c_+, c_-)$

La *función de onda* usual para una partícula (sin espín, de momento) no es más que el conjunto de las infinitas componentes del vector abstracto $|\Psi\rangle$ en un sistema de coordenadas en el que los ejes están etiquetados con todos los posibles valores de la posición \vec{x} :

$$\Psi(\vec{x})$$

Esto equivale a definir una función dando una tabla con todos sus valores, que son en este caso una infinidad continua, porque hay un valor (una componente del vector) para cada punto del espacio tridimensional. Por supuesto, esos valores pueden depender del tiempo y entonces se escribe $\Psi(\vec{x};t)$.

Observables

El segundo postulado se refiere a las magnitudes medibles u observables de un sistema físico:

Cada observable de un sistema físico se representa mediante un operador lineal (autoadjunto) que actúa en el espacio de las funciones de onda.

Por ejemplo, en el sistema de espín $\frac{1}{2}$ el observable fundamental es la componente del espín a lo largo de una dirección \hat{u} : $S_{\hat{u}}$. Medir este observable es aplicar el operador correspondiente (también denotado $S_{\hat{u}}$) al estado: $S_{\hat{u}}|\Psi\rangle$

Los únicos resultados posibles⁷ de una medida son los estados de la base, en este caso $|+\rangle$ y $|-\rangle$. Es decir, al medir $S_{\hat{u}}$ sólo se puede suceder una de estas dos cosas

$$S_{\hat{u}}|\Psi\rangle = |+\rangle \text{ o } S_{\hat{u}}|\Psi\rangle = |-\rangle$$

Volviendo a la función de onda de una partícula (sin espín) en el espacio, el observable posición está representado por un operador, X , que simplemente multiplica la función de onda por la posición

$$[X\Psi](\vec{x}) = \vec{x} \cdot \Psi(\vec{x}) \quad .$$

Por eso se dice que el operador X mide la posición. El resultado de la medida de X es justamente \vec{x} .

Otro observable importante es la energía, representada por el *operador hamiltoniano*, H ⁸. El resultado de aplicar H a un estado nos da la energía de ese estado, E :

⁷ Aquí estoy pasando por alto uno de los postulados de la mecánica cuántica (sobre los resultados posibles de las medidas), pero no lo voy a introducir *formalmente* por ser innecesario para lo que sigue.

⁸ $H = T + V$, es decir, el hamiltoniano es la suma de los operadores que representan a las energías cinética, T y potencial V .

$$H[\Psi] = E \Psi$$

Interpretación física de la función de onda

En mecánica cuántica, a diferencia de lo que ocurre en la física clásica, es posible tener estados que no tengan valores bien definidos de los observables.

Por ejemplo, el estado de espín $|\Psi\rangle = c_+|+\rangle + c_-|-\rangle$ es una mezcla de las dos posibilidades $|+\rangle$ y $|-\rangle$. Cuando se haga una medida se encontrará uno de los dos, pero hasta entonces lo único que permite la teoría cuántica es calcular las probabilidades de los distintos valores.

Eso está reflejado en uno de los postulados que afirma que el valor esperado (o medio) $\langle A \rangle$ del observable A^9 está dado por

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* A \Psi$$

(si se ha elegido la función de onda de modo que $\int \Psi^* \Psi = 1$, que es algo que siempre se puede hacer y equivale a pedir $c_+^2 + c_-^2 = 1$ en el caso del espín $\frac{1}{2}$).

Es muy importante tener en cuenta que las funciones de onda pueden ser complejas, y Ψ^* es la compleja conjugada de la función de onda Ψ .

De la expresión para el valor medio se deduce usando el operador de posición X , que la probabilidad de encontrar una partícula en un elemento de volumen dV alrededor de la posición \vec{x} es

$$dV |\Psi(\vec{x}; t)|^2$$

y, si se trata de una partícula de carga $-e$ como el electrón, la densidad espacial de probabilidad es $|\Psi(\vec{x}; t)|^2$ y la **densidad de carga** se puede definir así:

$$\rho(\vec{x}; t) = -e |\Psi(\vec{x}; t)|^2$$

⁹ Continuo, por simplicidad, como la posición (pero no el espín)

Evolución del estado entre medidas: la ecuación de Schrödinger

El último postulado de los que voy a introducir explícitamente dice que la evolución temporal del vector de estado está gobernada por la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = H(t) \Psi(t) \quad [2.2.1-1]$$

que, cuando se tiene en cuenta la dependencia espacial de la función de onda, $\Psi(\vec{x}; t)$, es una ecuación diferencial en derivadas parciales.

2.2.2 El átomo de hidrógeno

El problema de un electrón aislado (sin espín, de momento, y en el dominio no relativista) en el campo de un núcleo estacionario es uno de los pocos casos exactamente solubles en mecánica cuántica.

El potencial en el que está el electrón es simplemente el coulombiano¹⁰:

$$V = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}$$

con lo que el hamiltoniano $H = T + V$ (la suma de los operadores energía cinética y energía potencial) resulta ser

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad [2.2.2-1]$$

Se trata de resolver la ecuación de Schrödinger [2.2.1-1] para este hamiltoniano:

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r}\right] \psi(\vec{x}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}; t) \quad [2.2.2-2]$$

que, como el miembro izquierdo es independiente del tiempo, se puede simplificar separando la evolución temporal haciendo

$\psi(\vec{x}; t) = \psi(\vec{x}) \cdot f(t)$. Si se introduce esta expresión en la ecuación

¹⁰ Para mis propósitos en esta tesis puedo considerar únicamente sistemas aislados del entorno y despreciar otras interacciones, por ejemplo las asociadas al espín.

de Schrödinger [2.2.2-2], se obtiene

$$\psi(\vec{x};t) = \psi(\vec{x}) \cdot e^{-i\frac{Et}{\hbar}}.$$

Ahora el problema independiente del tiempo es

$$H\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \quad [2.2.2-3]$$

que es una ecuación diferencial en derivadas parciales cuyas soluciones son estados de energía bien definida (E) del átomo de hidrógeno (como ya indicaba uno de los postulados de la mecánica cuántica).

Mediante técnicas estándar que incluyen la separación de variables en coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) se obtiene una expresión *analítica* para la solución general:

$$\psi_{n,l,m}(\vec{x}) = R_{nl}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad [2.2-3]$$

puesto que las funciones $Y(\theta, \phi)$ y $R(r)$, tienen una expresión cerrada, analítica.

Los índices que identifican las soluciones n, l, m , llamados *números cuánticos* aparecen al imponer las condiciones de contorno y tienen que cumplir las siguientes restricciones:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots & l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l \end{aligned}$$

El número cuántico n etiqueta los niveles de energía y los otros dos, l y m , están relacionados con el momento angular. El hecho de que estos últimos aparezcan en la parte angular de la función de onda está en la base de la afirmación de que determinan la forma (l) y orientación (m) de los orbitales (mientras n estaría asociado con el tamaño¹¹). Por este motivo, l se usa para clasificar a los orbitales según su geometría: los orbitales con $l = 0$ se llaman orbitales s (y son esféricamente simétricos, como corresponde a un momento angular nulo), los $l = 1$ son los orbitales p , los que tienen $l = 2$ son orbitales d , etc. La notación más corriente para referirse a los

¹¹ Estrictamente los orbitales no tienen tamaño, sino que se extienden hasta el infinito, pero es posible definir un tamaño a través, por ejemplo, del valor medio de la distancia al origen (coordenada r) calculado con ese orbital.

orbitales es np_m .

Hay una variable que aún no se ha tenido en cuenta, el espín del electrón, que es una variable *intrínseca* (en contraposición a *espaciotemporal*) y se introduce así

$$\Psi_i(\vec{x}) = \psi_i(\vec{x}) \cdot \chi_{ik} \quad k = \{+, -\}$$

Tal como vimos antes, al ser $\frac{1}{2}$ el espín del electrón, hay dos estados fundamentales de espín: χ_+ y χ_- (la base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ de antes).

Los orbitales del átomo de hidrógeno, para los que *excepcionalmente* se dispone de expresión analítica, no son sólo importantes por sí mismos, sino que aparecen continuamente en la química como aproximaciones o al ser el punto de partida para otros que se construyen a partir de ellos.

2.2.3 Representaciones gráficas más utilizadas

Los orbitales correspondientes a estados estacionarios (de energía bien definida) que hemos obtenido son funciones *reales* en el espacio tridimensional ordinario y como tales no se pueden representar directamente sobre el papel o la pantalla sino que se hacen cortes por un plano o se utilizan artificios artísticos (además de la posibilidad de cambiar la perspectiva en ordenadores) para sugerir la tridimensionalidad. En las figuras, la fase (o signo) del orbital se representa mediante los símbolos “+” y “-” o mediante un código de colores.

Las representaciones más frecuentes son:

Dependencia angular del orbital

Se trata de representar únicamente la parte angular del orbital. Cuando el orbital es separable en partes radial y angular,

$$\psi(r, \theta, \phi) = f(r) \cdot g(\theta, \phi)$$

como sucede en el hidrógeno se puede representar $g(\theta, \phi)$ o $g^2(\theta, \phi)$.

Si no es separable, no hay más remedio que representar superficies

de nivel para valores fijos de r : $\psi(r = \text{constante}, \theta, \phi)$.

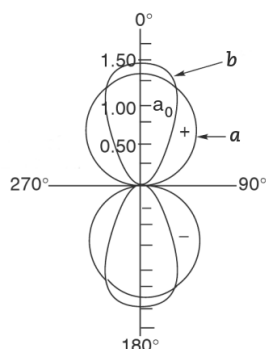


Fig. 2.2.3-1 Dependencia angular de un orbital p_z ($n = 2, l = 1$) del átomo de hidrógeno.

a: $\psi(r = \text{cte}, \theta, \phi = 0)$ b: $\psi^2(r = \text{cte}, \theta, \phi = 0)$ El valor de r se ha elegido para que la probabilidad en el interior del contorno sea del 90 %. Se indica el signo (o fase) de la función de onda.

Isosuperficies o superficies de contorno (o nivel)

Son superficies de $\psi = \text{constante}$ o $\psi^2 = \text{constante}$ (representadas en el plano)

En la enseñanza suele elegirse la superficie en cuyo interior la probabilidad de encontrar al electrón es de, por ejemplo, el 90 % u otro valor similar mientras que en investigación se indica el valor utilizado.

Esta representación es, con gran diferencia la más utilizada, pues aparece siempre que se utilizan los orbitales para hacer razonamientos cualitativos.

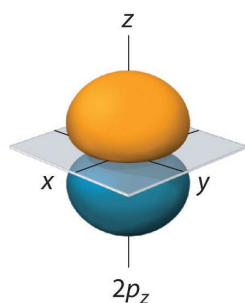


Fig. 2.2.3-2 Isosuperficie de $\psi^2 = \text{constante}$ (probabilidad interior 90 %) para un orbital $2p$ del átomo de hidrógeno. Cada color representa un signo (o fase)

Fuente: ChemWiki, Universidad de California, Davis.

<http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/41591/0c20bd61007a2b2733732eb1b1b27033.jpg?revision=1> Licensed under a [Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0 United States License](#)

Densidad de probabilidad (o electrónica)

Se construyen representando una densidad de puntos proporcional a la densidad de probabilidad ψ^2 (o más modernamente mediante un código de colores asociado a la densidad).

Su ventaja es que, a diferencia de las demás) no sugiere que los orbitales tienen una frontera definida.

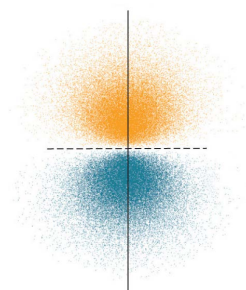


Fig. 2.2.3-2 Densidad de probabilidad para un orbital 2p del átomo de hidrógeno. Cada color representa un signo (o fase)

Fuente: ChemWiki, Universidad de California, Davis.

<http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/41590/00ac2017bb3905dbceccab9e61c9ffba.jpg?revision=1> Licensed under a [Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0 United States License](#)

2.3 SOBRE LA INTERPRETACIÓN Y LA OBSERVABILIDAD DE LAS FUNCIONES DE ONDA

Se trata de dos asuntos muy controvertidos que han generado una cantidad ingente de literatura, a menudo de carácter polémico. Dado que ambos han formado parte de la controversia sobre el uso de los orbitales en educación de la que me ocuparé en el capítulo 3, convendrá hacer una breve introducción en términos muy sencillos.

2.3.1 Interpretaciones de la función de onda

Al estudiar la mecánica cuántica, la pregunta de *qué es la función de onda* es inevitable. Formulada con algo más de precisión, lo que nos interesa es saber si cuando se asigna un estado cuántico $|\Psi\rangle$ a un sistema físico esto significa que hay propiedades del sistema con existencia independiente que están en correspondencia biunívoca con $|\Psi\rangle$ o bien $|\Psi\rangle$ es una herramienta matemática que sirve únicamente para determinar las probabilidades de los observables.

Hay dos tipos de respuestas que se pueden dar; dos clases de interpretaciones de estado cuántico (y de su función de onda asociada).

Epistémicas:

La función de onda describe un estado del conocimiento (limitado) de los sistemas por parte de un observador.

Algunas de estas no son realistas (como las de tipo Copenhague, que renuncian a preguntarse si hay algo más allá) y otras sí lo son, postulando la existencia de una realidad independiente más profunda que el estado cuántico (por ejemplo las teorías de *variables ocultas*).

Ónticas: la función de onda describe un estado de la realidad.

La mecánica de Bohm y su *onda piloto* es de este tipo.

A pesar de que en el debate –a diferencia de lo que sucedía hasta hace poco tiempo– ya entran elementos experimentales (ver Ringbauer et al., 2015), se está muy lejos de llegar a algún acuerdo, no ya sobre la solución, sino sobre los propios términos de discusión.

Se puede encontrar más información actualizada en la referencia citada y en Merali (2015), así como en Leifer (2014).

2.3.2 Sobre la posibilidad de obtener imágenes de las funciones de onda u orbitales.

Un debate relacionado con el anterior es el de si las funciones de onda pueden ser observadas (en cuyo caso triunfarían las interpretaciones ónticas) o no.

Desde 1999, las revistas científicas (tanto de investigación como de divulgación) y otros medios han publicado o reseñado varios trabajos que afirmaban haber obtenido imágenes de la función de onda, generalmente de los orbitales, de algún sistema. Algunos ejemplos llamativos, utilizando técnicas diferentes, son Zuo et al. (1999), Repp et al. (2006), Mikhailovskij et al. (2009), Stodolna et al. (2013), de Oteyza et al. (2013).

Las reacciones ante los primeros anuncios sobre la observación de orbitales se pueden resumir en los vigorosos artículos del filósofo de la química Eric Scerri (2000a, 2001a) negando tal posibilidad por varios motivos, como por ejemplo por el carácter aproximado de los orbitales, que no tienen en cuenta la indistinguibilidad de los electrones y sus correlaciones¹². Esto los convertiría en entidades sin referente¹³ y por tanto inobservables. Además, Scerri alega razones técnicas: lo que se habría observado es la densidad electrónica (por ser este el observable de los átomos o moléculas con el que interaccionan las sondas que hacen la medida), en ningún caso un orbital.

Posteriormente otros, como Ostrovsky (2005), rechazan el argumento de que las aproximaciones no se pueden observar, pues al fin y al cabo, *todo* en ciencia, hasta aquello cuya observabilidad no se discute, es fruto de alguna aproximación. Por otra parte, Schwarz (2006) mantiene que hay un sentido significativo en el que sí se puede decir que se han reconstruido funciones de onda a partir de datos experimentales.

Mulder (2011) hace un buen resumen de estas discusiones, observando que parte del problema radica en las diferentes definiciones (asociadas en buena medida a distintas disciplinas): si bien una función de onda entendida estrictamente como una

¹² Sobre la indistinguibilidad de las partículas idéntica en mecánica cuántica hablo más abajo. Baste decir por ahora que en mecánica cuántica no se pueden individualizar, *etiquetar*, las partículas idénticas de un sistema.

¹³ en el sentido de “realidad extralingüística a la que remite un signo”

representación de un vector en un espacio de Hilbert no sería observable, la densidad electrónica –que para algunos es la clave de los orbitales– sí lo es¹⁴.

2.4 MOLÉCULAS

Ya se ha establecido el método general para obtener los estados de energía bien definida –que son los que buscamos– mediante la ecuación de estacionaria de Schrödinger, [2.2.2-3]. Ahora, para abordar los problemas de los átomos multielectrónicos o las moléculas¹⁵ el primer paso es escribir el correspondiente hamiltoniano.

2.4.1 El hamiltoniano

Por ejemplo (si pasamos a denotar \vec{r} el vector de posición en lugar de \vec{x} como es la costumbre en mecánica cuántica formal) y hacemos $r_{ij}=|\vec{r}_i-\vec{r}_j|$, el hamiltoniano para un átomo de carga nuclear Z con N electrones es:

$$H=H_{el,0}+V_{el-el}=\sum_{i=1}^N\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{r_i}^2-\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i}\right)+\sum_{i<j=1}^N\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}}$$

[2.4.1-1]

El primer término, $H_{el,0}$, es simplemente la suma de los hamiltonianos de cada uno de los N electrones aislados y el segundo, V_{el-el} , es el término de interacción coulombiana entre los electrones, que es el que complica matemáticamente la solución al mezclar las variables de diferentes¹⁶ electrones. Esto impide la separación de variables, que es justo el factor que permite obtener una solución exacta para el átomo de hidrógeno.

Si se trata de una molécula, además de las interacciones interelectrónicas, tendremos interacciones entre electrones y núcleos e interacciones entre núcleos, lo que plantea un problema matemático similar aunque a mayor escala. Por ejemplo, para N electrones y dos núcleos A y B (de masas M_A y M_B , cargas Z_A y Z_B ,

¹⁴ Sobre la observabilidad de la densidad de carga cabe poca duda.

¹⁵ Para mis propósitos actuales podemos ignorar las estructuras cristalinas.

¹⁶ Este término es en mecánica cuántica menos inocente que en el uso cotidiano.

posiciones \mathbf{R}_A y \mathbf{R}_B y separados por la distancia R), el término de interacción del hamiltoniano es

$$V(\vec{R}_A, \vec{R}_B; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \\ + \sum_{i,j(i>j)=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{(4\pi\epsilon_0)R} \quad [2.4.1-2]$$

en cuya primera línea están las interacciones coulombianas de los electrones con cada uno de los dos núcleos ($V_{\text{el-nuc}}$), siendo el tercer término la interacción entre electrones ($V_{\text{el-el}}$) y el cuarto entre los dos núcleos ($V_{\text{nuc-nuc}}$).

Si se quiere escribir el hamiltoniano para una molécula con más de dos núcleos no hay cambios cualitativos: el principio es el mismo y basta incluir los nuevos términos en el potencial. Simbólicamente:

$$H = T_{\text{el}} + V_{\text{el-el}} + T_{\text{nuc}} + V_{\text{nuc-nuc}} + V_{\text{el-nuc}} \quad [2.4.1-3]$$

2.4.2 Métodos de solución: la aproximación orbital

Los hamiltonianos [2.4.1-1] para átomos multielectrónicos y [2.4.1-3] para moléculas contienen términos cruzados en los que se mezclan coordenadas de pares de partículas, lo que impide obtener soluciones exactas incluso para la molécula más sencilla posible, el hidrógeno ionizado H_2^+ .

Para las moléculas, que son las que más nos interesan ahora, se hacen necesarias dos series de aproximaciones, la primera (innecesaria en los átomos multielectrónicos) sirve para separar el problema nuclear del electrónico.

La aproximación de Born – Oppenheimer

Para eliminar el problema de la no separabilidad de $V_{\text{el-nuc}}$ se fijan las posiciones nucleares. Teniendo en cuenta que los núcleos son mucho más masivos que los electrones ($M \gg m$), se puede esperar que los electrones respondan casi instantáneamente a los movimientos de los núcleos. Eso permite no intentar resolver la

ecuación de Schrödinger para electrones y núcleos a la vez sino considerar configuraciones nucleares estáticas, calcular para cada una el potencial electrostático al que dan lugar los núcleos e ir resolviendo con ese potencial la ecuación de Schrödinger para los electrones. Con los resultados se construye una (hiper)superficie de energía potencial molecular, cuyo mínimo corresponderá a la conformación de equilibrio de la molécula.

En el caso de una molécula diatómica, una única coordenada determina la configuración de la molécula: la distancia internuclear. A la distancia internuclear que minimiza la energía potencial se le llama *longitud de enlace de equilibrio*.

Aun con esta aproximación sólo hay una molécula exactamente soluble, el hidrógeno ionizado H_2^+ (y lo que es aún más grave, los problemas no son fácilmente tratables por métodos numéricos), de modo que hay que recurrir a más aproximaciones.

Ahora hablaré brevemente de dos posibilidades que es necesario conocer para proseguir con el análisis de los casos en los capítulos 4 y 5: la **aproximación orbital** y la **DFT (Density Functional Theory)**.

La aproximación orbital que continúa por un camino similar al seguido hasta ahora (utilizando funciones de onda) se explorará más abajo en cierto detalle. Su fundamento está en tratar a los electrones como partículas independientes, considerando sus interacciones sólo en promedio.

La DFT, sobre la que no me extenderé, no tiene como objeto fundamental la función de onda, sino la densidad electrónica $\rho(\vec{x};t)$, proporcional a $|\Psi(\vec{x};t)|^2$, aunque se puedan construir a partir de ella funciones de onda que resultarán importantes en uno de mis ejemplos. La ventaja de la DFT es que tiene en cuenta de partida las correlaciones entre las partículas que la aproximación orbital ignora en principio y tiene que corregir después.

La aproximación orbital

Empleando la aproximación de Born – Oppenheimer, podemos obtener la configuración nuclear de equilibrio y pasar a resolver el problema electrónico para esa configuración. El hamiltoniano será

$$H = T_{el} + V_{el-el} + V_{el-nuc}^{eq} \quad [2.4.2-1]$$

donde $V_{\text{el-nuc}}^{\text{eq}}$ es la forma del potencial de interacción entre los electrones y los núcleos para las posiciones (relativas) de equilibrio de los núcleos.

Ahora la dificultad principal está en el término de interacción coulombiana entre electrones:

$$V_{\text{el-el}} = \sum_{i,j(i>j)=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

que es *no separable* al mezclar las coordenadas de unos electrones con las de otros.

La solución más sencilla (y coherente con las ideas de la química clásica sobre los electrones) es negar inicialmente los efectos de la no separabilidad de la función de onda y partir de la suposición contraria¹⁷:

$$\Psi(1, \dots, N) = \Psi_1 \cdot \dots \cdot \Psi_N \quad [2.4.2-2]$$

donde las funciones de onda individuales tienen la forma ya conocida de producto de función de onda espacial y función de onda (binaria¹⁸) de espín:

$$\Psi_i(\vec{r}_i) = \psi_i(\vec{r}_i) \cdot \chi_{ik} \quad k = \{\uparrow, \downarrow\}$$

*Las funciones de onda espaciales de una partícula ψ_i que se usan en esta aproximación de partículas independientes se llaman **orbitales**.*

Así pues, **la aproximación orbital** consiste en emplear una función de onda separada en (escrita como producto de) funciones de onda de un electrón, los **orbitales** (que son, en este caso, **orbitales moleculares**¹⁹).

17 No hay ninguna contradicción: sabemos que no hay una solución exacta con esa forma, pero podemos partir de ella para construir una solución aproximada.

18 Antes denotamos con “+” y “-” los dos estados de espín y ahora usamos la otra posibilidad corriente; las flechas de sentidos opuestos

19 Podríamos hacer un tratamiento *muy* similar para átomos multielectrónicos a partir del hamiltoniano [2.4.1-1]. La función de onda de partida sería un también un producto de funciones de onda, llamadas en este caso **orbitales atómicos**, que a menudo se eligen de tipo hidrogenoide.

Es sencillo demostrar que escribir la función de onda global como producto de funciones de onda monoeléctricas como en [2.4.2-2] implica que los electrones se comportan independientemente unos de otros, en el sentido de que la densidad de probabilidad de encontrar al electrón i en la posición r_i para cualquier posición de los demás es $\psi_i^2(\vec{r}_i)$, que sólo depende de las coordenadas i .

Por supuesto, ignorar las correlaciones entre los electrones y actuar como si cada electrón sólo viera el campo medio de los demás es algo que debe ser corregido.

En primer lugar, la forma [2.4.2-2] para la función de onda no respeta el principio según el que los sistemas de partículas idénticas de espín semiimpar (*fermiones*, como los electrones, con su espín $\frac{1}{2}$) deben tener funciones de onda antisimétricas respecto a la permutación de los (índices de las) partículas. Hay procedimientos matemáticos sencillos (los determinantes de Slater y sus combinaciones lineales) para antisimetrizar funciones de onda.

En segundo lugar, se busca la optimización de la función de onda de partida, es decir, la minimización de la energía con respecto a todos los orbitales²⁰ mediante cálculos numéricos iterativos. Es lo que se llama **método de Hartree – Fock**.

El siguiente paso es elegir las funciones de onda espaciales ψ_i que se van a usar como punto de partida para los orbitales de [2.4.2-2]. Una posibilidad, la aproximación **LCAO** (combinación lineal de orbitales atómicos²¹) hace la elección de partir de los orbitales atómicos de los átomos, obtenidos como solución –también numérica– de la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano [2.2-4]:

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \cdot \phi_k \quad [2.4.2-3]$$

Más en general, las funciones ϕ_k pueden elegirse de otros muchos tipos distintos, por ejemplo de Slater (STO), gaussianas (GTO), etc.

²⁰ Basada en el *principio variacional* de la mecánica cuántica, que dice que el valor medio del hamiltoniano exacto es una cota superior para la energía exacta del sistema. Se trata entonces de buscar iterativamente la función de onda aproximada que da el valor más bajo.

²¹ El uso de una base de orbitales atómicos similares a los hidrogenoides es lógico porque examinando el hamiltoniano se ve que cerca de cada núcleo la función de un electrón se tiene que parecer a una hidrogenoide. Así pues, cabe esperar que una combinación lineal de ellas proporcione una solución aproximada.

siempre que constituyan una base para el espacio de funciones de onda de un electrón.

Se trata de una base de infinitos elementos, pues el espacio de las funciones espaciales de onda tiene infinitas dimensiones. En tal caso, [2.4.2-3] sería una suma infinita, lo que es obviamente imposible en la práctica, y el resultado obtenido exacto.

La aproximación, pues, consiste en elegir un número finito de funciones de base para construir los orbitales a partir de ellas. El número de funciones de la base consideradas se elige de acuerdo con los recursos computacionales de los que se dispone y la precisión que se quiere alcanzar (además de, por supuesto, el número de electrones del sistema).

Al final, los métodos de Hartree – Fock sólo tienen en cuenta las correlaciones entre electrones de manera promediada, no las instantáneas, lo que supone una limitación intrínseca que no se puede superar a base de más iteraciones y bases más grandes. La solución está en otros métodos: configuración de interacciones (CI), Møller-Plesset (MP), etc., en los que no voy a entrar, pues no aportarían nada a la discusión de los casos que estudiaré más adelante.

Se dice que este es un método *ab initio* porque se trata de derivar información sobre el sistema resolviendo la ecuación de Schrödinger sin ajustar parámetros para reproducir los resultados experimentales. Hay, por contra, métodos semiempíricos que no voy a tratar aquí porque no aportarían nada importante a la discusión.

2.5 UNA EXCURSIÓN: DE LA MECÁNICA CUÁNTICA A LA QUÍMICA CUÁNTICA

*And as imagination bodies forth
The forms of things unknown, the poet's pen
Turns them to shapes, and gives to airy nothing
A local habitation and a name.*

Aunque se trate de mecánica cuántica estándar, los cálculos anteriores sobre estructura electrónica molecular son uno de los puntos de partida más comunes de lo que se denomina **química cuántica** o **química computacional** (cuando se quiere resaltar un enfoque inclinado hacia el cálculo y el carácter numérico de las soluciones).

El salto de *mecánica* a *química* cuántica se debe probablemente a que estos cálculos de estructura electrónica se emplean sobre todo en estudios sobre la reactividad de las especies químicas, como veremos a través de numerosos ejemplos en los capítulos 3 y, sobre todo, 4. Como dice el especialista en química física y prolífico autor de libros de texto P.W. Atkins en las diversas ediciones de *Molecular Quantum Mechanics*:

Now we come to the heart of chemistry. If we can understand the forces that hold atoms together in molecules, we may also be able to understand why, under certain conditions, initial arrangements of atoms change into new ones in the course of the events we call 'chemical reactions'.

Atkins y Friedman (2005, p. 249)

En el resto de esta sección veremos cómo se completa el salto adoptando un lenguaje más particular de la química.

2.5.1 “Ocupación” de los orbitales

El resultado final de un cálculo de Hartree – Fock incluye una cantidad finita de orbitales y sus correspondientes energías. Habrá tantos orbitales como funciones tenga la base y un número doble al considerar la parte de espín. Es decir, si la base tiene m funciones, habrá m orbitales y $2m$ funciones de onda monoelectrónicas.

Para cada función de onda espacial ψ_i hay dos posibles estados de espín χ_{\uparrow} y χ_{\downarrow} , lo que da lugar a dos funciones de onda completas (en inglés se llaman *spin orbitals*) $\Psi_{i,\uparrow} = \psi_i \chi_{\uparrow}$ y $\Psi_{i,\downarrow} = \psi_i \chi_{\downarrow}$.

Esto en química, como habrá amplia ocasión de comprobar en los capítulos 4 y 5, se suele decir de otra manera: “cada orbital puede estar ocupado por un máximo de dos electrones”, traducción que tiene en cuenta el **principio de exclusión de Pauli**, según el cual *no puede haber dos electrones con el mismo estado individual*.

El de Pauli para los electrones se deriva del principio (mucho más general en mecánica cuántica) de antisimetría de las funciones de onda para los sistemas de fermiones idénticos. En el marco del método Hartree – Fock es sencillo demostrar que en la función de onda total no puede haber dos factores Ψ_i iguales porque entonces el producto antisimetrizado (los determinantes de Slater o sus combinaciones lineales) sería idénticamente nulo.

Por tanto, si en la función de onda total hay dos orbitales ψ_i iguales (con la misma energía E_i), sus correspondientes funciones de onda de espín deberán ser diferentes: $\Psi_{i,\uparrow} = \psi_i \chi_{\uparrow}$ y $\Psi_{i,\downarrow} = \psi_i \chi_{\downarrow}$.

Este es el origen de la expresión química sobre la “capacidad de los orbitales” y del *número de ocupación* de un orbital ψ_i : 0 si ψ_i no está presente en la función de onda, 1 si sólo aparece con uno de los dos posibles estados de espín y 2 si aparecen ambos.

2.5.2 Orbitales moleculares y diagramas de energía

El resultado de uno de estos cálculos de **química cuántica computacional** de los que tratan estas secciones será una serie de orbitales moleculares ψ_i con sus correspondientes energías E_i . Como veremos en los ejemplos de los capítulos 4 y 5, una de las maneras más comunes de representar cualitativamente la estructura electrónica de una molécula es mediante un diagrama de energía de orbitales moleculares en el que figuran los orbitales ordenados en un eje vertical por energía creciente.

Un buen ejemplo es la figura 2.5.2-1, con representaciones gráficas de orbitales moleculares que son fruto de un cálculo numérico de química cuántica como los que hemos visto. La figura procede de un artículo de investigación reciente y reaparece como figura 5.1-9 en el

capítulo 5 (caso 7), donde la analizo en más detalle.

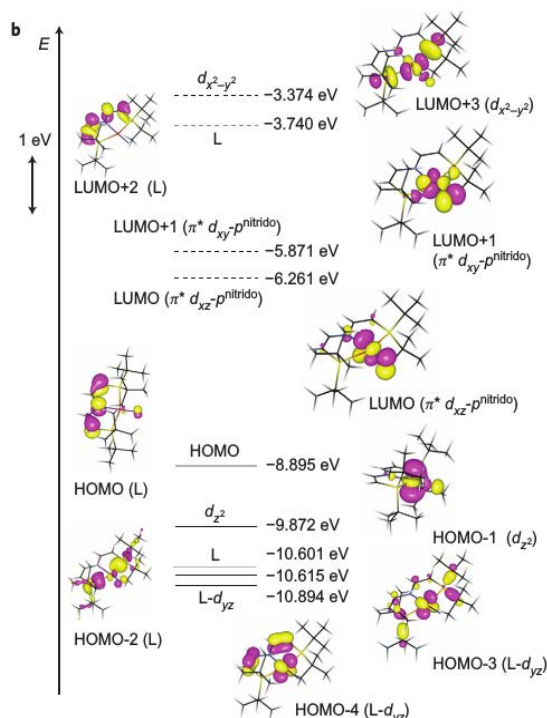


Fig. 2.5.2-1: figure 3b de Scheibel et al. (2012) Diagrama de energía de orbitales del complejo $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{t-Bu}})]^+$

En ella aparece la notación *HOMO* para referirse al orbital molecular ocupado de más alta energía y *LUMO* para el desocupado (vacante) de más baja energía (los demás niveles / orbitales se refieren a estos dos por su situación relativa en la escala de energía). Estos orbitales frontera son importantes en el estudio de la reactividad, para la que en muchos casos significativos, la interacción entre HOMO y LUMO es la contribución más importante. Para una introducción histórica sencilla, ver la conferencia Nobel de su inventor, Kenichi Fukui (1982).

Muchos de los diagramas de orbitales que se usan (sobre todo pero no únicamente) en la enseñanza no se limitan a mostrar los niveles y los nombres, sino también su ocupación, en una especie de *aufbau* molecular. A cada nivel de energía “le corresponde un máximo de dos electrones” que se van adjudicando, llenando los niveles de energía en orden creciente desde el más bajo. En lenguaje más formal, a cada nivel le corresponden un máximo de dos funciones de onda que difieren en el espín (lo que se suele simbolizar con flechas verticales que deben apuntar en sentidos opuestos, una

hacia arriba y otra hacia abajo $\uparrow\downarrow$ si ocupan el mismo nivel).

Cuando los orbitales se obtienen por LCAO, como en la figura 2.3-2, es costumbre indicar los niveles de energía de los orbitales atómicos de partida

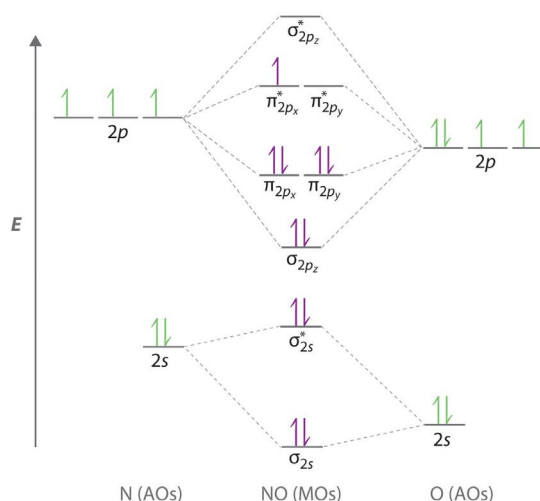


Fig. 2.5.2-2 Diagrama de orbitales moleculares del monóxido de nitrógeno, obtenidos por combinación lineal de orbitales atómicos. Fuente ChemWiki, Universidad de California en Davis bajo licencia [Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0 United States](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/).

Los once orbitales moleculares obtenidos combinando otros tantos orbitales atómicos s se llaman σ y los que provienen de combinar orbitales atómicos p se llaman π . Si la combinación lineal rebaja las energías atómicas, los OM se llaman *enlazantes*, caso contrario son *antienlazantes* (y se denotan mediante un asterisco).

Acabamos de asistir casi insensiblemente a un ejemplo de asimilación de la mecánica cuántica por la química: ahora decimos, por ejemplo, que los orbitales son *ocupados* por electrones, lenguaje que algunos²² dirían contrario a la mecánica cuántica (que no iría más allá la asociación de cada nivel de energía E_i con un máximo de dos funciones de onda completas (*spin orbitals*) $\psi \cdot \chi_k$).

En realidad, aunque se pueda sostener que hay disciplinas definidas, las fronteras entre ellas son cambiantes y mal definidas; arbitrarias

²² Más detalles sobre esto en los capítulos 3, 4 y 5. Como adelanto baste citar el artículo de Autschbach (2012) *Orbitals: Some Fiction and Some Facts*, que previene contra el uso del lenguaje del que acabo de hablar en el que, por ejemplo, “los orbitales contienen electrones”.

en buena medida. Para el caso que nos ocupa, la frontera de la física y la química en la que viven los orbitales (a la que volveré en el capítulo 3) conviene consultar la obra *Neither Physics nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry* de Kostas Gavroglu y Ana Simões (2012).

2.5.3 Avisos finales: indistinguibilidad de los electrones y no unicidad de los orbitales

Asignar cada electrón a un orbital concreto, como se hace usualmente en química a la hora de interpretar los cálculos, es algo sin soporte en la mecánica cuántica, puesto que los electrones son indistinguibles. Las funciones de onda globales de sistemas como las moléculas no son, a causa de las interacciones, separables, aunque decidamos tratarlas como tales de manera aproximada. Por eso hay quien dice que “los orbitales no existen”, como veremos en el capítulo siguiente.

Concluiré este capítulo con la observación de que aún si pudiéramos acceder a un resultado infinitamente preciso, no hay tal cosa como **los** orbitales de una determinada molécula unívocamente definidos, en contra de lo que se pudiera deducir de la lectura de libros de texto (tal como se verá en el capítulo 4, dedicado al estudio de casos).

Esto se debe a que hay infinitas bases aceptables para el espacio lineal de las funciones de onda. De la misma manera que no existen **las** coordenadas de un punto, puesto que hay infinitos sistemas de referencia que dan distintas coordenadas para el mismo punto. Eso sí, los resultados observables, como la densidad electrónica, el momento dipolar, etc. no pueden depender de la forma concreta de los orbitales que se empleen.

Esto es aún más fácil de ver en el caso de los métodos aproximados de los que estamos hablando, donde el resultado final, los **orbitales** obtenidos dependen de un buen número de elecciones arbitrarias desde un punto de vista físico: sólo consideraciones pragmáticas *nuestras* nos llevan a elegir un método o dentro de él una base y en ella un número determinado, y finito de funciones, etc.

2.6 DISCUSIÓN

Los orbitales, que pretendo estudiar a través de sus representaciones gráficas, son objetos fundamentales de la química que nacen como funciones de onda de la mecánica cuántica. Aunque se podría pensar en un capítulo de trámite (cumplir con la ingrata tarea de presentar la mecánica cuántica y particularmente la función de onda en unas pocas páginas), contiene al menos tres puntos de gran importancia:

El primero no está relacionado con la mecánica cuántica, sino con las representaciones visuales, cuya importancia hay que dejar establecida. Esa importancia radica en la capacidad que tienen para encarnar modelos y revelar sus características tácitas como no lo hace la palabra.

El segundo punto es establecer en lo posible el significado de la función de onda en la mecánica cuántica para compararlo después con el de los orbitales de la química.

El tercero es el que da significado a los dos anteriores, la clave del capítulo: mostrar el camino que va desde la función de onda como objeto abstracto hasta los orbitales con los que los químicos pueden interpretar y operar sobre sistemas complejos como las moléculas. La relación con los dos primeros puntos radica en que en la ruta desde la cuántica a la química está la aproximación orbital, que individualiza a las funciones de onda y las dota de un carácter cuasi material (en las mentes de los químicos) plasmado en sus representaciones gráficas, que serán – como vamos a ver– una parte muy importante del arsenal de modelos de la química. Modelos que no se pueden despreciar por su enorme riqueza heurística.

El momento clave está en el apartado 2.5.1 cuando se pasa a través del principio de Pauli de una función de onda $\Psi_{i\uparrow} = \psi_i \chi_{\uparrow}$ a hablar de la “ocupación” de un orbital.

Se trata, desde luego, de una elección nuestra, no de algo inevitable pero, en el marco de la química, no es una elección casual, sino la continuidad con la tradición de la química estructural clásica enriquecida por los electrones de Lewis y Bohr, tan fecunda que los químicos no han querido abandonarla a pesar de la revolución

cuántica.

En el capítulo 3 se habla de cómo esa tradición incorporó a la mecánica cuántica sin perder su identidad.

3. Los orbitales en la química y su enseñanza

La mecánica cuántica y la química computacional proporcionan las funciones de onda que sirven para describir las especies químicas a nivel microscópico. Esta vía para entender las fuerzas que mantienen unidos a los átomos nos pondrá en condiciones de abordar el problema fundamental de la química: las transformaciones de unas sustancias en otras.

Sin embargo, esas funciones de onda no están adaptadas a los usos interpretativos más generalizados en la química. Este capítulo explora las vías por las que el tronco central de la química ha asimilado desde los años 1930 los resultados de la mecánica cuántica en un conjunto de modelos que se ha dado en llamar *Folk Molecular Theory*, una de las herramientas principales del arsenal de los químicos, de fuerte carácter visual y gran poder heurístico.

Los orbitales *químicos* de estos modelos son muy diferentes de los de la mecánica cuántica, sobre todo por sus fuertes connotaciones realistas. La contribución de la filosofía de la química que se describe aquí ha sido legitimar su uso invocando la autonomía de la química respecto de la mecánica cuántica.

Finalmente, modelos como la FMT, tienen una fuerte presencia en educación por su relativa simplicidad y carácter explicativo, pero también se han enfrentado a críticas, especialmente por estar en disonancia con la mecánica cuántica, pudiendo favorecer así la confusión conceptual en los alumnos.

El capítulo termina con una posible solución propuesta por la filosofía de la química, disciplina que tiene estrechas relaciones con una corriente de la teoría de la educación. Recurriendo una vez más a la autonomía de la química, se plantea la utilizar estos modelos híbridos, pero de forma consciente e informada, explicitando el papel y la estructura de los modelos.

Esto coloca al capítulo a las puertas del análisis de casos de enseñanza e investigación que son el núcleo central de esta tesis.

Como he mostrado en el capítulo anterior, los orbitales nacen como funciones de onda en la mecánica cuántica y después adquieren caracteres propios en la química. El proceso histórico ha sido muy bien descrito en *Neither Physics nor Chemistry: A History of Quantum Chemistry* por Gavroglu y Simões (2012). Se puede encontrar un buen resumen en Simões (2008)²³, cuyo título *Dangerous Liaisons or Unavoidable Associations: Quantum Chemistry at the Crossroads of Chemistry, Physics and Mathematics* también es revelador.

Comenzaré este capítulo mostrando algunas de las razones por las que las funciones de onda no han sido adoptadas sin más en el tronco central de la química²⁴, sino que han sufrido un fuerte proceso de asimilación y algunas de la vías por las que esto ha sucedido.

3.1 LA INADECUACIÓN DE LOS ORBITALES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA PARA LA QUÍMICA

Enlazando el final del capítulo anterior con este, parece ya claro que la “aplicación” de la mecánica cuántica a la química no es algo inmediato y exento de problemas de interpretación²⁵.

Por ejemplo, los cálculos en química computacional según el método de Hartree – Fock se hacen casi siempre siguiendo el esquema introducido en el capítulo anterior. Según se lee en un texto estándar como Jensen (2007, p. 268), la primera aproximación a la función de onda global antisimétrica se construye mediante un determinante de Slater y los orbitales moleculares se desarrollan en una base de orbitales atómicos. Tras iterar el cálculo hasta obtener una función de onda satisfactoria, todavía se suele mejorar el resultado mediante métodos para tener en cuenta las correlaciones instantáneas entre los electrones (CI, MP, etc).

A causa del procedimiento matemático que se emplea, el resultado final es un conjunto de orbitales moleculares canónicos deslocalizados por toda la molécula. Hablar de electrones estén en

23 O su traducción al castellano, Simões (2009).

24 O núcleo químico de la química, siguiendo a Schummer (1998) y su *chemical core of chemistry*, del que hablaré en el apartado 3.5.1.

25 Aunque, como veremos en el capítulo 4, lo contrario sea una opinión bastante extendida que se refleja en muchos de nuestros libros de texto.

esa clase de orbitales moleculares formados por combinación lineal de muchos orbitales atómicos²⁶ no casa bien con la muy prevalente imagen química de enlaces formados por pares de electrones localizados entre los núcleos (idea que forma parte de los modelos que describo en el apartado 3.5).

La situación es aún peor cuando, como es común, las correlaciones entre los electrones no son despreciables y hay que mezclar muchos determinantes de Slater. Precisamente por eso no es extraño que tras los cálculos iniciales se combinen esos orbitales moleculares deslocalizados para obtener otros localizados (a veces parcialmente) que facilitan la interpretación²⁷ química (incluso hay bases que por diseño facilitan esta tarea interpretativa)

Además, en lo que vengo llamando el tronco central de la química, que incluye a la química estructural clásica, un concepto fundamental es que las moléculas están compuestas por grupos funcionales, que son unidades estructurales iguales con buena aproximación para diferentes moléculas y que las dotan de características comunes. Sin embargo, según indica Jensen, los cálculos de la química cuántica llevan a una imagen muy diferente: por ejemplo, los orbitales moleculares canónicos para el propano y el butano son muy diferentes a pesar de que cualquier químico sabe que contienen grupos CH_3 y CH_2 que les hacen muy similares en estructura y reactividad.

Las siguientes secciones describen algunos métodos que se usan en química para adaptar, cuando es necesario²⁸, a sus usos los resultados de la mecánica cuántica.

3.2 ORBITALES HÍBRIDOS Y MODELO DEL ENLACE DE VALENCIA

En los años 1910, G. N. Lewis tuvo la intuición, que se ha revelado enormemente²⁹ fructífera para la racionalización de la estructura y

²⁶ Que serían infinitos para una inalcanzable solución exacta.

²⁷ Ver los casos 4.3-8 y 9 y 5.1-8 en los capítulos siguientes.

²⁸ La química es extensísima y multiforme. No todos los que la practican consideran *inadecuadas* las funciones de onda menos intuitivas e interpretables.

²⁹ Es difícil evaluar el impacto del modelo de Lewis en la química. Uno de los

la reactividad químicas, de asociar los enlaces en las fórmulas estructurales clásicas con pares de electrones (localizados entre los núcleos, diríamos hoy).

Sin embargo, los métodos de orbitales moleculares (MO) producen resultados adaptados a la geometría de las moléculas pero difíciles de reconciliar con el modelo de Lewis. Una posibilidad de conseguir orbitales localizados que respondan a la geometría molecular es construirlos *a medida* por combinación lineal de orbitales atómicos (no en el sentido del capítulo anterior de elementos de una base para el método de Hartree – Fock; es un proceso de construcción directa).

En el caso más sencillo se trata de tomar orbitales atómicos nl_m de la misma energía (mismo número cuántico n) y construir nuevos estados estacionarios que ya no tendrán valores bien definidos de l y m , pero que se pueden extender en direcciones determinadas más que los orbitales atómicos de partida.

Los orbitales híbridos están en la base del *modelo o teoría del enlace de valencia* (VB), debido en buena medida a Pauling en los años 1930 y nacido de la confluencia de la mecánica cuántica y el modelo de Lewis. Se centra en cómo los orbitales atómicos interaccionan y se combinan³⁰ para formar enlaces localizados, individualizables. Es por tanto más sencillo (en sus formulaciones elementales sobre todo) y, por construcción, es más interpretable en términos clásicos aunque use funciones de onda, lo que explica su presencia en la educación.

No me detendré en los detalles técnicos (que aparecen en el caso 4.3-13 del siguiente capítulo), que son de sobra conocidos. Baste citar como curiosidad (reveladora, según discutiré más tarde) que figuran en libros estándar de mecánica cuántica como Cohen-Tannoudji et al. (1991, pp. 841 - 855), no especialmente dirigidos a químicos ni de enfoque cualitativo sino que, al contrario, son conocidos por contener presentaciones rigurosas³¹.

motivos es que, a pesar de haber sido superado, ha dejado una huella persistente en la *explicación química*. Para una aproximación histórica véase Nye (1993).

30 Mi elección del sujeto de los dos verbos es intencional y refleja la práctica de este modelo.

31 ;Se cita el producto tensorial de espacios de estado al hablar de los orbitales sp ! (nada raro, pues en el fondo el procedimiento no es sino un cambio de base para obtener una más adaptada a nuestro problema)

Es más, aunque el procedimiento descrito sólo es riguroso para el átomo de hidrógeno, se han desarrollado métodos que permiten obtener resultados válidos para casos más generales (Jensen, 2007, ch. 7) y que se usan en la práctica química (Truhlar, 2012).

Los orbitales híbridos en el marco del modelo del enlace de valencia son moneda corriente en la educación química, donde han sido atacados por falta de rigor, e incluso comparados con el flogisto (Grushow, 2011). Sin embargo, hemos visto que tienen un fundamento sólido. Según dice Truhlar (2012):

Grushow advocates that hybrid orbitals be removed from the curriculum because he says that they are like phlogiston, which does not exist. However, hybrid orbitals are not analogous to phlogiston, and they will probably never disappear from the toolkit of the professional quantum chemist because they are mathematically correct basis functions that are very convenient.

Lo que sí puede ser preocupante en la educación es su uso. En el siguiente capítulo estudio un buen número de casos en los que aparecen (por ejemplo, 4.3-1 a 5 y 4.3-13). Parece haber una tendencia en las presentaciones más elementales a pasar por alto³² el origen de estos orbitales como construcción matemática y hablar de ellos como si fueran una propiedad de los átomos, que hibridan de tal o cual forma.

Esta tendencia general de dotar de realidad a los orbitales³³, que no serían funciones construidas por nosotros para describir los átomos, sino que tendrían existencia propia, es especialmente interesante en el caso 4.3-13, donde un profesor universitario que es perfectamente consciente del origen del orbital híbrido como combinación lineal de orbitales atómicos busca un origen físico para ellos en la *deformación* de los orbitales atómicos por la interacción interatómica (así, nosotros reproducimos matemáticamente algo que ocurre en la naturaleza).

Finalmente, señalar que los químicos –notables por su generalizado pragmatismo– hacen todo tipo de mezclas. Por ejemplo, en lugar de usar estructuras resonantes como las de los compuestos aromáticos, que son de significado dudoso³⁴, mezclarían el modelo

³² Incluso aunque se cite...

³³ No sólo a los híbridos, desde luego.

³⁴ Por ejemplo, Bucat y Mocerino (2009) hablan de las dificultades que tienen los

del enlace de valencia para los enlaces localizados con el de orbitales moleculares para los deslocalizados. Por ejemplo, en el benceno los enlaces σ (enlaces sencillos localizados C – C) se describen mediante VB y los enlaces π deslocalizados mediante MO.

3.3 PEQUEÑA HISTORIA DEL USO DE LOS ORBITALES

Antes de pasar a estudiar con algo más de amplitud cómo se integran los orbitales en la química actual, haré un muy breve recorrido histórico de su uso que sólo resalta alguno de los hitos principales que me interesan aquí.

Casi inmediatamente después del nacimiento de la mecánica cuántica empezaron los intentos de emplear la nueva teoría para fundamentar la química teórica.

En 1931 aparecieron simultáneamente dos de los más importantes artículos fundacionales de la química cuántica en los que se incluían sendas representaciones de los orbitales muy parecidas a las que se emplean hoy en día cuando se quiere mostrar visualmente que el electrón no es una carga puntual clásica.

En el primer artículo (Slater, 1931), titulado *Directed Valence in Polyatomic Molecules* y publicado en *Physical Review* aparecen, sin mayor explicación que su atribución a "un método muy ingenioso del Dr. Langer" imágenes de la distribución de carga para tres orbitales (más bien funciones de onda por no usar anacrónicamente un término que acuñó Mulliken en 1932). Son esencialmente iguales a algunas que se encuentran en textos modernos.

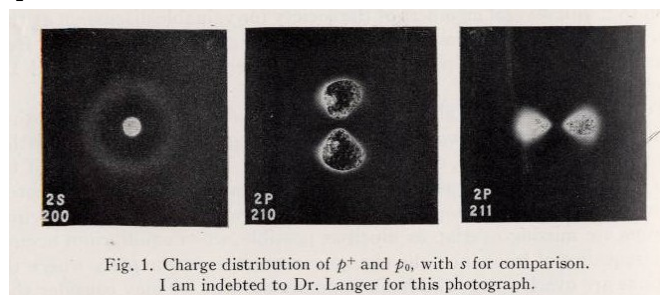


Figura 3.3-1: Distribución de carga para diversos estados estacionarios del hidrógeno (Slater, 1931)

En el texto, estas imágenes se utilizan simplemente como ilustración y es interesante señalar que se dice explícitamente que las funciones de onda de las que se deducen no son las únicas que se pueden emplear, lo que sería importante a la hora de discutir hasta qué punto se emplean como representaciones icónicas o simbólicas de (la realidad de) los electrones.

El otro artículo (Pauling, 1931) es el primero de la serie titulada *The Nature of the Chemical Bond* y en él aparecen representada en coordenadas polares la dependencia angular de diversos orbitales atómicos -es decir, la parte angular de la función de onda, $g(\theta, \phi)$. A diferencia de las densidades de carga del artículo de Slater, que son cortes bidimensionales con $\phi = \text{constante}$ obtenidos a partir de la función de onda completa: $\psi(r, \theta, \phi)$.

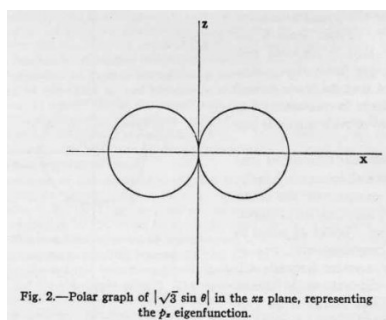


Figura 3.3-2: Parte angular (corte) de un orbital p del hidrógeno (Slater, 1931)

Como en el caso anterior, estas imágenes también se emplean aquí exclusivamente para ilustrar la forma de la correspondiente función de onda. Esto cambiaría en el artículo de revisión de Van Vleck y Sherman (1935) *Quantum Theory of Valence*, donde al uso puramente ilustrativo se añade la representación del proceso de formación de un enlace por (lo que hoy llamamos) solapamiento, apoyando al razonamiento simbólico (verbal y matemático) del texto.

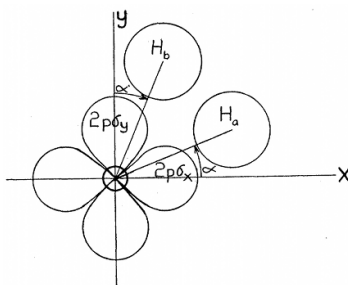


FIG. 7. The H₂O molecule.

Fig. 3.3-3: La molécula de agua en van Vleck y Sherman (1935)

En el átomo de oxígeno hay dos electrones que participan en el

enlace y a cada uno de ellos le corresponde un orbital $2p\sigma$. Cada átomo de hidrógeno tiene un solo electrón, al que corresponde un orbital s representado por un círculo. La interacción entre los átomos se sugiere por la proximidad entre las figuras de los orbitales del oxígeno y de los hidrógenos. Esta imagen está situada junto a un cálculo de la rebaja la energía respecto a la configuración de los tres átomos aislados.

Más adelante (ver figura 3.3-4), este cálculo se complementa con un razonamiento más cualitativo (por analogía con los casos calculados) en el que la rebaja de energía se estima cualitativamente a partir del grado de solapamiento entre las figuras que representan a los orbitales. Así aparece una de las características fundamentales del uso de las representaciones visuales de los orbitales en química.

Merece la pena fijarse en algo que también va a ser un tema muy recurrente y de capital importancia en lo que sigue; la coexistencia (buscada y próxima) de representaciones clásicas y cuánticas. Baste por ahora notar que al hablar de los enlaces $\pi - \pi$ en la molécula de H_2O_2 , los autores llaman la atención simultáneamente sobre las figuras 9 y 10 del artículo (Fig. 3.3-4).

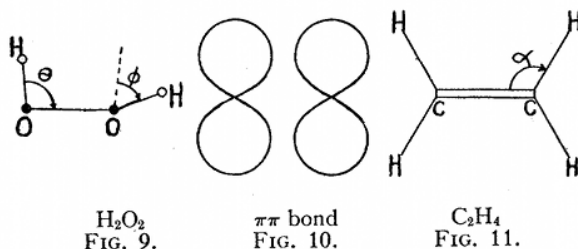


Figura 3.3-4: Interacción entre dos orbitales π (centro)

En 1941, C. A. Coulson, publica un artículo llamado *Quantum Theory of the Chemical Bond* (Coulson, 1941) que se presenta como una revisión de la teoría cuántica del enlace químico, aunque va más allá al tomar los conceptos de *hibridación de orbitales* y *máximo solapamiento* (que empezaron con Pauling y Slater en 1931) y traducirlos al lenguaje de los orbitales moleculares, utilizando estos últimos de una forma mucho más *química*³⁵ de lo que venía siendo usual.

Así, mientras para Mulliken, otro pionero de la química cuántica, el enlace químico no existe, el objetivo de Coulson es justamente dar

³⁵ Es decir, más atenta en su enfoque e interpretación a los usos de los químicos.

sentido a ese concepto típicamente químico en el marco de los orbitales moleculares, y hacerlo de forma intuitiva y visual (lo que en inglés se llama *pictorial*).

Muchos de los diagramas que llenan el artículo de Coulson, algunos de los cuales incluiré a continuación (figs. 3.3-5 y 3.3-6), siguen utilizándose hasta hoy con pocas variaciones.

Una novedad importante respecto al diagrama de la figura 3.3-3 es la inclusión de la fase de la función de onda en los diagramas. Coulson lo hace indicando explícitamente los signos “+” o “-” mientras que la convención actual prefiere a menudo el color o el sombreado. Si, como en la gran mayoría de los casos se va a emplear, implícita o explícitamente, el *principio de máximo solapamiento*, el signo de la función es importante porque cuando dos regiones pertenecientes a distintos orbitales lo comparten, la densidad electrónica aumenta, lo que da lugar a la formación del enlace.

Los razonamientos de Coulson están acompañados por dos figuras, correspondientes a dos ejemplos diferentes: el agua

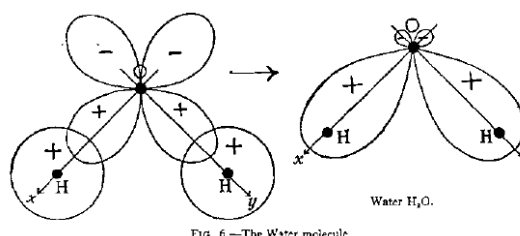


Figura 3.3-5: Formación de orbitales moleculares y enlaces H - O en la molécula de agua por solapamiento de orbitales atómicos. (Coulson, 1941, fig. 6)

y el etileno (que reaparecerá en muchos ejemplos del capítulo 4):

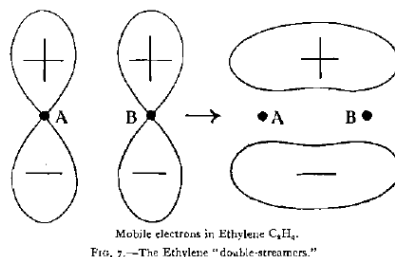


Figura 3.3-6: Formación de un enlace doble entre átomos de carbono en la molécula de etileno por solapamiento de orbitales atómicos de carbono

Años después, Coulson publicaría *Valence*, uno de los textos más

influyentes en la enseñanza de la química cuántica³⁶. En sus dos primeras ediciones (Coulson, 1952; 1962), el principio de máximo solapamiento se aplica de modo mucho más formal, mediante contribución de las integrales del mismo nombre³⁷ a la energía en el marco de un principio variacional. A la vez, el cálculo se apoya en el siguiente diagrama para ayudar a esclarecer su significado, proporcionando una herramienta cualitativa de muy largo alcance:

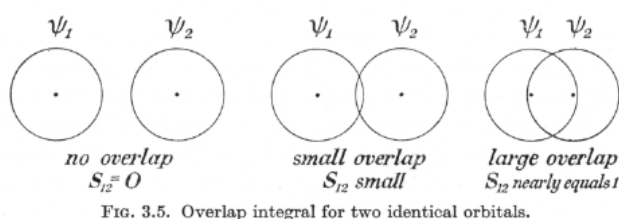


Figura 3.3-7: La integral de solapamiento para dos orbitales idénticos. Figura 3.5 de Coulson (1952)

Más adelante, como sucederá en incontables textos desde entonces, la asociación de la figura a un cálculo en condiciones bien definidas desaparecerá pero de momento, Coulson continúa en esa línea y utiliza la figura siguiente para ilustrar la aplicación de la simetría de las funciones de onda en razonamientos cualitativos –pero de base matemática explícita– sobre el valor de las integrales de solapamiento.

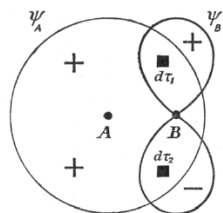


Fig. 4.1. Diagram to illustrate the vanishing of S_{AB} when ψ_A and ψ_B are of different symmetry type. Here ψ_A is an s -type orbital, ψ_B is a p -type orbital.

Figura 3.3-8: Diagrama que ilustra la anulación de una integral de intercambio. (Coulson, 1952, fig. 4.1)

Finalmente, Coulson introduce los diagramas de energía de orbitales moleculares que hoy se encuentran en incontables libros de texto y artículos de investigación (reproduje ejemplos actuales en las figuras 2.5.2-1 y 2 y analizaré su uso en los casos 4.3-10 y 13 y 5.1-7)

³⁶ Ha merecido el papel protagonista de varias monografías, como Simões (2004; 2008).

³⁷ Para dos orbitales ψ_1 y ψ_2 , la integral de solapamiento es $S_{12} = \int dV \psi_1 \cdot \psi_2$. Su valor depende de los valores de las funciones de onda, incluyendo sus signos relativos. Cuanto mayor es S_{12} , más se reduce la energía con la interacción.

Antes del libro de texto de 1952, Coulson incluía en la figura y en el texto de sus artículos todos los detalles de la construcción de los orbitales moleculares a partir de los atómicos, ignorando la escala de energía:

(a)		$\psi_{\sigma} = \psi(A:1s) + \psi(B:1s)$	$\sigma 1s$
		$\psi_{\sigma^*} = \psi(A:1s) - \psi(B:1s)$	$\sigma^* 1s$
(b)		$\psi_{\pi} = \psi(A:2p_z) + \psi(B:2p_z)$	$\pi_z 2p$
		$\psi_{\pi^*} = \psi(A:2p_z) - \psi(B:2p_z)$	$\pi_z^* 2p$
Atomic orbitals	Molecular orbitals	Wave function	Symbol

FIG. 5

(a) Formation of σ and σ^* molecular orbitals.
(b) Formation of π and π^* molecular orbitals.

Figura 3.3-9: Formación de orbitales moleculares a partir de orbitales atómicos. Coulson (1947, fig. 5)

Y posteriormente la versión reducida (muy similar a la que se usa hoy en día):

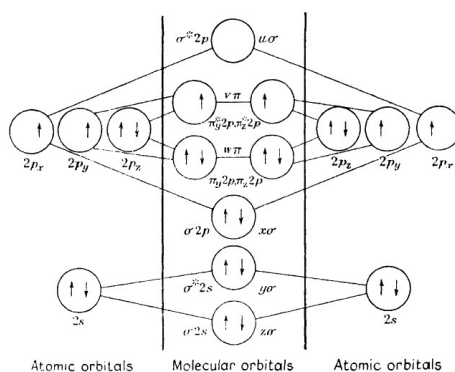


FIG. 6

Molecular orbitals for O_2 .

Figura 3.3-10: Los orbitales moleculares del oxígeno diatómico a partir de sus orbitales atómicos. Coulson (1947, fig. 6)

que es la que aparece casi siempre a partir de entonces.

A pesar del papel de Coulson en la divulgación y popularización de estos diagramas, lo cierto es que habían sido inventados tan pronto como en 1929 por J. E. Lennard-Jones en una forma no muy distinta a la de Coulson y a la que usamos hoy:

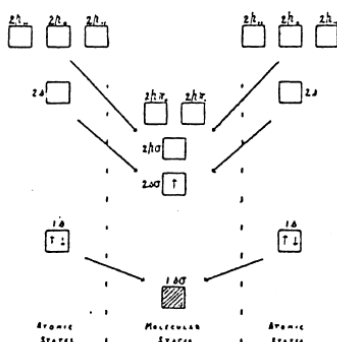


FIG. 4. — Diagrammatic Representation of "Atomic" and "Molecular" Levels. (The electronic configuration of Li_2^+ is shown as an illustration.)

Fig. 3.3-11 Diagrama de niveles de energía. (Lennard-Jones, 1929, 679)

Entre las características más reveladoras de estos diagramas, sobre la que me extiendo en el apartado 4.5.2, es la de representar orbitales vacíos, que, si recordamos que los orbitales de la mecánica cuántica no son *contenedores de electrones* sino funciones de onda, serían algo así como *funciones de onda potenciales*, pues no representan el estado de ningún electrón, sino uno que puede serlo en las circunstancias apropiadas (una aportación adecuada de energía).

Andrea Woody (2000, 2011), que ha estudiado en detalle estos diagramas desde el punto de vista de la filosofía de la química, dice de ellos

A sophisticated version of this [Lennard-Jones, 1929, p. 679] diagrammatic scheme remains in use even today as a qualitative predictive device. The technique has become a paper tool, and a mental algorithm, for the chemist. While rigorous quantum treatments of molecular systems are complex to the point of being intractable, surely for individual human cognition and frequently for machine computation, the MO approach allows a great deal of information to be delivered through general principles that require no explicit mathematical manipulation and limited quantitative analysis.

Woody (2011, p. 446)

tema este, el de la química cuántica visual e intuitiva, que aparecerá en la sección siguiente.

El último hito de este recorrido es un artículo histórico³⁸ de Hoffmann y Woodward (1968), *The Conservation of Orbital Symmetry*,

38 Culminación de otros trabajos que venían apareciendo desde 1965.

en el que se aplica una técnica basada en la conservación de la simetría a la que alude el título para el análisis *cualitativo* de una clase de reacciones teniendo en cuenta los orbitales frontera (HOMO, LUMO, aún no designados así) que había estudiado K. Fukui. Se trata de una técnica con un fuerte contenido visual.

Esos orbitales frontera, claves para la reactividad, son los que aparecen con más frecuencia en los artículos de investigación hoy en día, bien sea representados según los cálculos de la química computacional, bien en la forma extremadamente estilizada en la que aparecen en el artículo de Hofmann y Woodward:

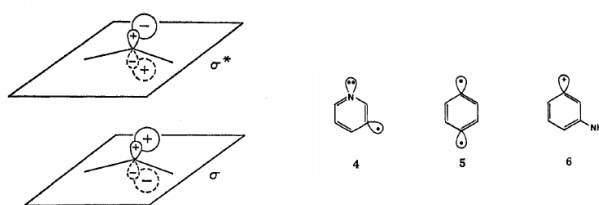


Figure 6. Hyperconjugating σ and σ^* orbitals of a methylene group.

Fig. 3.3-12: Figuras estilizadas de orbitales que aparecen en Hoffmann y Woodward (1968) como base de razonamientos cualitativos sobre la reactividad.

Nótese la aparición en la parte izquierda de una superposición al estilo de Coulson –no acompañada de cálculos– y a la derecha de puntos para representar la *ocupación* de los orbitales.

En los casos estudiados en los capítulos 3 y 4 se analiza el impacto de estas técnicas cualitativas, muy ligadas a la asimilación de la mecánica cuántica a los usos cualitativos y visuales de la química de las que tratan los dos próximos apartados.

3.4 LA APORTACIÓN DE LA FILOSOFÍA DE LA QUÍMICA

Those are my principles, and if you don't like them... well, I have others.

En la sección 2.2.1 se definió la función de onda, según la mecánica cuántica estándar, como una representación concreta del vector de estado de un sistema en un espacio de infinitas dimensiones. En la sección 2.3.1 se mencionaron los dos tipos de interpretaciones que hay: ónticas (la función de onda tiene un referente en la realidad) y epistemológicas (sólo es una representación de nuestro del

conocimiento del estado de un sistema que tiene un observador). Dados los términos y la complejidad del debate, no es de extrañar que no haya acuerdo.

Este capítulo 3 comenzó con un repaso de algunos motivos por los que las funciones de onda que vienen más directamente de los métodos cuánticos pueden considerarse muy a menudo poco adecuadas al *modo de proceder de los químicos* (término que se define algo mejor en el siguiente apartado).

En todo caso, no parece muy aventurado decir que la definición cuántica de la función de onda, la que estudian los filósofos de la mecánica cuántica y con la que trabajan los físicos especialistas en su fundamentos, así como sus variantes más prácticas, deberían ser evaluadas y no aceptadas acríticamente. Esto es especialmente necesario para los educadores en un campo tan inmenso, pluralista, fenomenológico y pragmático como la química.

Sí, pero ¿evaluadas por quién?

3.4.1 La filosofía de la química y los orbitales

La filosofía de la química es un campo relativamente nuevo que sólo a partir de los años 1990 se convirtió en una disciplina sustancial³⁹. Tradicionalmente, la filosofía de la ciencia ha estado muy influida por la física fundamental, cuyos métodos y objetivos son muy distintos de los de la química. Esto explica que uno de los temas más recurrentes de la filosofía de la química sea la reducción de la química a la física, que se niega con carácter general, sobre todo en su variante epistemológica (digamos que en filosofía de la química está aceptado que la química no se *deduce* de la física).

La variante ontológica del reduccionismo según la cual los objetos de la química son objetos físicos (por mucho que los métodos y objetivos de ambas disciplinas puedan diferir) es mucho más discutida, aunque tiende a ser aceptada por los científicos.

Otro de los temas principales en filosofía de la química, mucho más especializado es el de los orbitales. Como estos –y no otros problemas más generales– son mi objetivo, me limitaré aquí a dar una breve introducción que cubra los puntos que necesitaré para

³⁹ Se encuentran buenas panorámicas en las colecciones de artículos de Bhushan y Rosenfeld (2000), Baird, Scerri y McIntyre (2006) y Scerri y McIntyre (2014).

discutir los casos de uso de los orbitales en educación e investigación que son la parte central de esta tesis.

El primer punto es la discusión sobre la naturaleza y observabilidad o no de los orbitales, el segundo las implicaciones de la filosofía de la química para la enseñanza.

Los aspectos filosóficos de la función de onda se habían discutido desde los años 1930 y, tras varias décadas de sequía, otra vez desde los trabajos de J.S. Bell que introdujeron la posibilidad de investigar *experimentalmente* este asunto a mediados de los años 1960. Todos esos estudios resultaban casi completamente ajenos a la química.

Sin embargo, en la portada del número del 2 de septiembre de 1999 aparecía en grandes letras el titular “Orbitals Observed” y se podía leer “The classic textbook shape of electron orbitals has now been directly observed” en un comentario al artículo original (Zuo et al, 1999) *Direct observation of d-orbital holes and Cu–Cu bonding in Cu₂O*.

En buena parte como reacción a este titular y las referencias que se hicieron a él en los medios de comunicación comenzó una ola de interés por el análisis filosófico de los orbitales en química, probablemente con las respuestas del filósofo de la química Eric Scerri (2000a, 2001a, 2002).

Según Scerri, que aceptaba⁴⁰ el significado de los orbitales como funciones de onda derivado de la mecánica cuántica, los orbitales jamás se podrían observar, a diferencia de la densidad de carga, que sería lo que Zuo et al. habrían reconstruido.

Un primer motivo de no observabilidad sería el carácter de aproximación de los orbitales, que, como hemos visto, no son más que elementos de una base arbitraria para un cálculo numérico. Otro motivo más profundo es que el término “orbital” no puede tener referente físico porque los electrones individuales de un sistema no están en estados estacionarios de la energía aunque lo esté el sistema. En otras palabras, las correlaciones entre electrones no se pueden ignorar, de modo que los electrones aislados *no existen* y, como consecuencia, los orbitales, que son funciones de onda monoeléctricas, tampoco.

Esta observación y las posteriores que se han publicado (Itatani et

40 Más tarde aceptó también la existencia de los *orbitales químicos*.

al., 2004, Repp et al., 2006 o Stodolna et al., 2013 por citar sólo tres) se suelen presentar aún como observaciones de orbitales, aunque muchas veces la letra pequeña habla de la densidad electrónica.

Además se ha producido un giro hacia el uso de definiciones alternativas de los orbitales: los orbitales *químicos*, de los que hablaré después. Buenas referencias para aclarar estos términos son Ostrovsky (2005), Schwarz (2006), Labarca y Lombardi (2010) y Mulder (2011).

El giro citado en el párrafo anterior comenzó con el propio Scerri (2000b) que aceptó la legitimidad de los orbitales *químicos*⁴¹ o, en sus propios términos, los orbitales “de los químicos”) y su uso en la educación, siempre que se explicitara que no son los orbitales de la mecánica cuántica. No está de más recordar que uno de mis objetivos es caracterizar a través de el uso de sus representaciones gráficas lo que son los orbitales químicos por contraposición a los de la mecánica cuántica.

Este giro forma parte de la corriente principal de la filosofía de la química, uno de cuyos temas recurrentes es la autonomía⁴² de la química respecto de la física (y muy especialmente respecto de la mecánica cuántica, alguna de cuyas máximas figuras, como Dirac o Weinberg, han declarado que la química se fundamenta en esa disciplina).

Sobre este tema se puede leer, además de los artículos de Scerri ya citados y los del siguiente párrafo, a Lombardi y Labarca (2005), Bensaude-Vincent (2009; 2014) o Vihalemm (2011). Para una posición contraria (que, por ejemplo, niega la existencia de orbitales químicos) véase Córdoba y Martínez (2014).

41 Que Labarca y Lombardi (2010a; 2010b;) definen como los libros de texto elementales que estudiaré en el capítulo 4: una región del espacio donde es muy probable encontrar al electrón. Afirman que no tiene fronteras claras pero sí forma definida-

42 En el sentido filosófico del término. Nadie ha negado nunca la autonomía de la química como disciplina institucionalizada.

3.4.2 La filosofía de la química y la educación

Terminaré esta sección con la observación de que, al menos desde su establecimiento como disciplina independiente, la filosofía de la química ha estado ligada a la (teoría de la) educación química a través de sus profesionales. Por ejemplo, Scerri es una figura prominente en ambos campos y muchos filósofos publican artículos referentes a la educación química (como es normal si uno de los objetivos es establecer la autonomía de la química) mientras que expertos en educación escriben sobre temas filosóficos.

De manera poco sorprendente, de nuevo la autonomía de la química es un tema central sobre el que hay unanimidad. Como para mis propósitos me basta dejar establecida esta posición, me limitaré a dar algunas referencias útiles para los profesores, comenzando por uno de los fundadores del campo; Scerri (2001b) con *The New Philosophy Of Chemistry And Its Relevance To Chemical Education* y Erduran y Scerri (2003) con *The Nature Of Chemical Knowledge And Chemical Education*.

Además, están Erduran, Adúriz-Bravo y Naaman (2006) que con *Developing epistemologically empowered teachers: examining the role of philosophy of chemistry in teacher education* sostienen que quienes van a enseñar química deben estar filosóficamente alfabetizados y desarrollan ejemplos sobre la relación entre lo microscópico y lo macroscópico que tanta importancia (y dificultad a la hora de enseñarlo) tiene en química.

Erduran, S., & Mugaloglu, E. Z. (2014). *Philosophy of Chemistry in Chemical Education: Recent Trends and Future Directions* hacen una revisión en la que destaca la tendencia reciente (y aún creciente) de hacer hincapié en los modelos de la química y los procesos por los que se obtienen, señalando que a menudo los profesores no tienen una concepción adecuada de este tema.

Finalmente, los filósofos Labarca y Lombardi (2007) piden a los educadores que adopten una posición filosófica fundada en *The Philosophy of Chemistry as a New Resource for Chemistry Education*, publicado en *The Journal of Chemical Education*, la revista más

difundida del gremio. Allí afirman sobre el concepto de orbital y su posible observación (de nuevo a raíz de Zuo et al.):

Although this debate may seem rather technical and specialized, it is a manifestation of a problem that has deep consequences for chemistry education. In fact, the concept orbital is a key concept in teaching: it is used to explain bonding, chemical structure, and reactivity. Therefore, chemistry educators cannot do without such a concept in their teaching. For this reason, educators naturally accept orbitals as real entities existing in the world. But this position clashes with the assumption according to which we have to follow what quantum mechanics has to say about the subject: only the concept of wave function is legitimate; the term “orbital” has no reference in the real world. In particular, the realistic viewpoint about orbitals adopted by chemistry teachers turns out to be incompatible with their own position when introducing quantum mechanics as the underlying explanatory theory of chemical phenomena. This problem is explicitly pointed out by Scerri in an article published in this Journal, when he raises the question: “Can orbitals be real in chemistry but not in physics?”. It seems quite clear that this paradoxical situation has negative consequences for a deep understanding of the discipline: students are faced with the alternative of living in a sort of conceptual schizophrenia or accepting that chemistry describes mere apparent or “metaphorical” phenomena.

En primer lugar, es llamativo que declaren que *los profesores creen naturalmente que los orbitales son entidades reales que existen en el mundo porque les son útiles y no pueden prescindir de ellos* (el énfasis es mío). Si bien en el análisis de los casos que hago más adelante hay indicaciones de que tanto los educadores como los químicos actúan y hablan como si ese fuera el caso, el salto ontológico parece excesivo.

Además, en la cita plantean el problema de la difícil posición de mantener en la escuela (como observo en alguno de los casos que analizo) que la mecánica cuántica está en la base de la química y simultáneamente que los orbitales son reales, algo esto último incompatible con la *ortodoxia* cuántica⁴³. La solución que proponen está en sostener la autonomía *ontológica* de los orbitales químicos y más en general, de la química.

⁴³ Como si tal *ortodoxia* estuviera bien definida y no fuera problemática. Misteriosamente, la propia Olimpia Lombardi, junto con Castagnino (2010) explica que no es así en un artículo titulado *Matters are not so clear on the physical side*.

Sin embargo, si hacemos caso de lo que dicen algunos destacados filósofos de la química y químicos de inclinaciones filosóficas, hay otra solución más sencilla. Por ejemplo, Roald Hoffmann (2007) en *What might philosophy of science look like if chemists built it?* saca una serie de consecuencias (realismo intuitivo, flexibilidad, desinterés por la inconmesurabilidad de teorías y modelos) del carácter de la química, muy orientada hacia la síntesis de productos materiales:

I think chemistry does move upscale, climb ladders of complexity, create new molecules and emergent phenomena. It does so by alternating small riffs of reductionist analysis with lots of intuitive thinking on the horizontal level. Making up a story, while making molecules.

Los químicos, con sus inclinaciones prácticas, se apuntan al reduccionismo (como a otras cosas) si les conviene, pero no se apoyan de verdad en él.

Y según Bernadette Bensaude-Vincent (2009):

To sum up this section of the paper, chemical theories are not meant to be representations of the objective structure of the material world. Rather they are better understood as tools for operating on this world and transforming substances.

Es decir, los químicos (los químicos del tronco central de la química) no quieren conocer la realidad más fundamental del mundo, quieren hacer cosas, a diferencia de los físicos que hasta hace poco dominaron la imaginación de la filosofía de la ciencia.

Volviendo al artículo de Hoffmann:

Chemistry always was the art, craft, and business of substances and their transformation.

...

Chemistry remains this—the study (and utilization) of macroscopic matter and its changes.

...

With time, we've learned to look inside the innards of the beast, and reasoned out that in the macroscopic matter, static and undergoing transformation, there are atoms, and, much more interesting, persistent groupings of atoms which are molecules. So chemistry is also the art, craft, business and science of molecules and their transformations. It is, symbolically, and essentially $A + B \rightarrow C + D$

Por eso tenemos en química hay una multiplicidad de modelos a la que me voy a referir brevemente en la próxima sección.

3.5 LOS MODELOS EN LA QUÍMICA Y EN SU ENSEÑANZA

*Se vogliamo che tutto rimanga come è,
bisogna che tutto cambi*

Si es verdad lo que dicen Bensaude-Vincent, Hoffmann y tantos otros, los químicos no sienten la presión que empuja a la física fundamental a buscar una *teoría de todo*. Eso significa que hay mucha libertad para construir un *collage* de modelos parciales y hasta contradictorios cuando sea necesario.

Retomo la cita de Hoffmann con la que terminaba el apartado anterior y que prácticamente serviría para resumir este:

In chemistry, revolutions may be less frequent than the grafting of a new way of thinking onto an old stock... in the long run the the way to capture minds may be to introduce the new pretending to be the old.

My model here is the two-step evolution of the nature of the chemical bond. The first conflation is of the simple 19th century line, denoting association, with a shared electron pair in a Lewis structure. This was followed by Pauling's skillful association of the covalent wave function of the new quantum mechanics with Lewis' shared pairs, and through that with the 19th century bond. Meanwhile, other signatures of bonding—length, energy, vibrations—reified the chemical bond. Another instance, a very recent one in my community of theoretical chemistry, is of using the supposedly unneeded (if not unreal) orbitals of density functional theory in the same ways as the orbitals of a so-called one electron molecular orbital approach to electronic structure. The latter is a poorer theory, with greater explanatory power, and in it my favorite molecular orbitals play the central role.

...

Kuhn saw incommensurability as being the consequence of two competing paradigms, and he distinguished incommensurabilities of language, and of standards of evidence. I think incommensurability is no problem whatsoever to chemists. Differences in language are there, the result of different paradigms, but more so of history, and of education. Yet people, eager to make things, with no handwringing on how problematic it all is, graft one way of understanding onto another.

...

there is one language (of charges attracting, and of quantum

mechanical explanations) which even though it is deeply inconsistent at its core, is rich enough to provide productive extrapolations.
 There is a relation here to Peter Galison's concept of the utility of pidgin languages, with the addition I would make that the trading zone forms in the mind of every individual.
 A not unrelated phenomenon in chemistry (and maybe not just chemistry) is the fecundity of flawed if not downright wrong theories.

(Hoffmann, 2007)

3.5.1 Intermedio: el núcleo químico de la química

En algunos puntos de esta tesis, al igual que muchos de los autores citados, he hablado (y hablaré) de “la química”, como acaba de hacerlo Hoffmann en la cita con la que se inicia la sección 3.5. Sabiendo que era un término demasiado vago para algunas aplicaciones he hablado también (y hablaré) del “tronco central de la química”. La química es tan amplia que, por ejemplo, sin duda hay quien utiliza los orbitales deslocalizados de la química computacional sin pestañear; sin necesidad de buscar una interpretación intuitiva. ¿A qué parte de la química nos estamos refiriendo pues?

No es posible dar una respuesta exacta, pero sí se puede formular en términos que otros han usado y tratado de esclarecer ya. Schummer (1998) acuñó un término para referirse a lo que me ocupa: *The Chemical Core of Chemistry* o *núcleo químico de la química*.

Se trata de todo un complejo, desde la investigación y manipulación sistemática de las propiedades químicas (reactividad) hasta las redes clasificatorias de las sustancias químicas (sustancias puras) unido por el lenguaje (simultáneamente simbólico e icónico) de la teoría estructural clásica.

Algo similar a este núcleo químico es lo que en términos más sencillos Labarca y Lombardi (2010a, 2010b) denominan *química molecular* o *química clásica*, un terreno donde los orbitales pueden considerarse regiones del espacio y no funciones de onda abstractas. Sin embargo, su elección es criticada por Córdoba y Martínez (2014), que creen que el termino es demasiado amplio y debería cambiarse por el de química estructural.

Como conclusión, remitiré al estudio de caso que hago en el apartado 5.2 para relativizar la importancia de estas clasificaciones. En él sigo el rastro a diversos estudios sobre una sustancia química y una molécula, el pentaceno. La variedad de enfoques que se pueden (¡y se deben!) hacer *simultáneamente*, desde el macroscópico de su preparación hasta su uso en dispositivos electrónicos (transistores), pasando por sofisticados cálculos cuánticos y *observaciones* de su estructura y sus orbitales HOMO y LUMO mediante microscopía de fuerza atómica me hacen dudar de la conveniencia de intentar acotar el campo de la química.

3.5.2 Modelos en química: *Folk Molecular Theory*

Hemos visto casos, como el de los compuestos aromáticos, en el que los químicos pueden utilizar un modelo de enlace de valencia para los enlaces localizados y otro de orbitales moleculares para los deslocalizados, a pesar de que ambos suelen considerarse contradictorios. Hoffmann (2007) habla de varios otros casos similares al principio de la sección 3.5. ¿Se trata de una situación común o bien son anomalías?

Al estudiar desde el punto de vista de la filosofía de la química el problema de la forma molecular y otros más generales como la reducción, las explicaciones y las aproximaciones en química, Ramsey (1997) acuñó el término *Folk Molecular Theory*⁴⁴ (FMT) para referirse a:

The naive FMT view [that] pictures molecules in a three-dimensional, ball-and-stick configuration; a more refined FMT view locates the balls and sticks in a theoretical account where the nuclear frame is, for all practical purposes, independent of the electron motion⁴⁵.

Algún tiempo después, Sánchez Gómez y Martín (2003) extendieron el concepto y mostraron sus raíces históricas, que van desde la teoría estructural que nació en los años 1860 hasta los modelos para el enlace químico de G. N. Lewis (mediante electrones localizados entre los núcleos) y Linus Pauling (el modelo del enlace de valencia, con orbitales que solapan y *contienen electrones localizados entre los*

⁴⁴ Por analogía con la *Folk Psychology* (o *psicología popular*), sin duda.

⁴⁵ La aproximación de Born – Oppenheimer de la sección 2.4.2.

núcleos⁴⁶).

A estos dos modelos y al modelo VSEPR⁴⁷, que es posterior, añadiré los orbitales químicos en general (tal como los hemos definido más arriba).

Todos estos modelos y reglas empíricas, más yuxtapuestos que unidos en un macromodelo coherente, o una teoría cerrada constituyen la parte estructural del *núcleo químico de la química* de Schummer.

La FMT se emplea no sólo en cursos introductorios de enseñanza secundaria y universidad, sino también como guía heurística de enorme poder⁴⁸ y gran simplicidad en el trabajo de muchos químicos. Su relación con la mecánica cuántica sería, según Sánchez Gómez y Martín, más de coexistencia que de integración.

Aún más, de la mecánica cuántica la FMT habría recibido poco más que un barniz de terminología sin contenido real⁴⁹. A este respecto, conviene señalar que hay una posibilidad que los autores no han tenido en cuenta. Si bien es cierto que la FMT no habría adoptado la mecánica cuántica, hay relación más compleja y profunda que la mera adopción poco más que ceremonial de terminología: se trata de la *apropiación*⁵⁰, estudiada por ejemplo por Gavroglu (2001) en *The physicists' electron and its appropriation by the chemists*. Esta relación explica que en la FMT haya elementos genuinamente cuánticos aunque hayan sido profundamente reelaborados para ajustarlos a los usos de la química.

Los autores terminan su artículo llamado la atención sobre los problemas que trae esta relación entre la mecánica cuántica y la FMT, particularmente la polisemia de términos como *orbital*, por lo que incluso se plantean, como otros autores, la posibilidad de abandonarlo en la enseñanza introductoria de la química. En el

46 Nótese la continuidad intencional.

47 Que permite predecir cualitativamente la geometría de las moléculas con el principio de que se haga mínima la repulsión entre los pares de electrones de valencia que dan lugar al enlace.

48 Enorme pero limitado, por ejemplo en la química de los radicales o los fullerenos y además amenazado por la creciente accesibilidad de la química computacional.

49 Aunque los modelos puedan ser racionalizados desde la química cuántica (Jensen, 2007, 2.2.2 y ch. 7) su uso en la FMT no va, lógicamente, por ese camino.

50 O más informalmente, *grafting*, injerto, según Roald Hoffmann.

próximo apartado citaremos los estudios que apoyarían esta propuesta.

Posteriormente, Keith Taber (2010) se ha hecho eco del estudio y en especial de su propuesta de abandonar los orbitales, particularizando en la *confusión de modelos* el verdadero problema.

Antes de pasar al apartado siguiente, donde tocaré estos temas, voy a mencionar otra aproximación filosófica similar a la que llevó a definir la *Folk Molecular Theory*. Se traduce en el concepto de **Semiautonomous, nonfundamental, fundamentally based, approximate theory** (SANFFBAT), introducido por Woody y Glymour (2000) en su artículo *Missing Elements: What Philosophers of Science Might Discover in Chemistry*.

El artículo comienza con una queja por la escasa presencia de la química en la filosofía de la ciencia⁵¹, que no tendría justificación ya que la química (como cualquier otra ciencia y en esta con menos dificultades técnicas que en la mecánica cuántica, por ejemplo), permitiría estudiar a través de casos los problemas filosóficos básicos de la representación, la inferencia, el descubrimiento, la explicación, el realismo o las relaciones interdisciplinarias e interteóricas⁵². A continuación Woody y Glymour pasan a relatar algunos de los muchos casos que la química tiene que aportar.

Entre los ejemplos que nos interesan aquí, el primero es de las complejas relaciones entre la química y otras ciencias, en especial cuando muchos químicos (y notablemente muchos educadores químicos) consideran no problemático que la mecánica cuántica es la teoría fundacional de su disciplina⁵³.

Los autores citan problemas concretos como los de la geometría molecular (difícil de fundamentar en la mecánica cuántica) y la termodinámica fenomenológica (a la que le pasaría algo similar con

51 Algo que no sucede con la física porque de manera natural da pie a tratar problemas filosóficos tradicionales, por ejemplo la metafísica a raíz de la mecánica cuántica

52 Hay que decir que el explosivo desarrollo de la filosofía de la química en los últimos tiempos va justamente por ese camino. Ver, sin ir mas lejos Erduran y Scerri (2003) y muchas de las referencias desde la sección 3.4.

53 Siguiendo a Paul Dirac que afirmó ya en 1929 que “the underlying physical laws for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are completely known” refiriéndose a la recientemente establecida mecánica cuántica.

la mecánica estadística). Quince años después podemos decir que, al menos, los filósofos de la química saben que es una clase de problemas complejos sobre los que no hay acuerdo a la vista.

Sobre las teorías de lo que constituye una *explicación* científica y por qué preferimos teorías capaces de producirlas, la química puede aportar casos con características que no se dan, por ejemplo, en la física fundamental. El ejemplo que plantean Woody y Glymour es justamente uno de los que nos ocupa aquí y además compartido con la FMT: la teoría del enlace químico⁵⁴, un buen ejemplo de SANFFBAT, es decir, teoría semiautónoma, no fundamental pero basada en teorías fundamentales y aproximada.

El aspecto más importante no está en las dificultades técnicas de las aproximaciones necesarias para estudiar los enlaces (de las que hablé en el apartado 2.4) y su implementación numérica. En efecto, la química computacional ha dado un salto cualitativo en los últimos años por el que se ha puesto al alcance de cualquier químico que la necesite⁵⁵ y no sólo de los expertos (aunque el uso generalizado de programas de cálculo no este exento de problemas, sobre todo si se tratan como *cajas negras*).

Lo más llamativo de las teorías del enlace químico es que los modelos aproximados y cualitativos, esquemáticos y *visualizables* se han conservado al lado de los modelos computacionales, que no los han reemplazado.

Como mostraré en varios de los casos del capítulo 4, frecuentemente sucede que tras los cálculos vienen las explicaciones cualitativas, lo que confirmaría las afirmaciones de Woody y Glymour, que además hablan de un importante papel de estos modelos que no se puede detectar en las publicaciones⁵⁶: los químicos pueden *pensar y compartir sus pensamientos* a través de estos modelos cualitativos y modulares, que son en buena medida visuales y por tanto cognitivamente accesibles.

54 En rigor quizá se debería decir “teorías”.

55 Como se puede ver en bastantes de los casos del capítulo 5 que contienen sofisticados cálculos químicos al servicio de un objetivo experimental.

56 Pero sí se puede intuir en las lecciones de los profesores, cuya función no es (o no debería ser) sólo transmitir conocimientos, sino los modos de pensar y trabajar propios de la disciplina. Los casos 4.3-6 y 4.3-13, tomados de un MOOC y de clases universitarias filmadas son dos ejemplos muy buenos, especialmente el segundo, pues el profesor McBride reflexiona explícitamente sobre “lo que hacen los químicos”.

Y tras los modelos cualitativos en la química, a los que a partir de ahora me referiré colectivamente como *Folk Molecular Theory* o FMT, que es un término mucho más manejable que SANFFBAT, cierro este capítulo con una brevísima introducción a los modelos en la enseñanza de la química y las repercusiones de incluir en ellos elementos de la FMT.

3.5.3 Modelos, metáforas y analogías y en la enseñanza de la química

Siendo, según hemos visto, la química una ciencia más inclinada al uso de modelos parciales y yuxtapuestos que al de leyes y teorías⁵⁷ omnicomprendivas y con pretensiones de fundamentalidad, no es de extrañar que en la enseñanza de la química los modelos tengan un papel importante, y no sólo por su contenido, sino por lo que su génesis y papel en la ciencia nos enseñan sobre la naturaleza y funciones de nuestras disciplinas.

Para una introducción general a los modelos en la enseñanza de las ciencias se puede empezar por consultar Chamizo (2010), Oh y Oh (2011) y Adúriz-Bravo (2012). En el campo de la química un buen punto de partida es la revisión de la filosofía de la ciencia para educadores de Erduran et al. (2006), que contiene numerosas referencias relevantes.

El libro *Developing Models in Science Education*, editado por Gilbert y Boulter (2012) es especialmente útil puesto que sus varias contribuciones permiten diferenciar los dos principales significados del término *modelo* en educación. Por una parte están los modelos de la ciencia escolar, muy relacionados con los modelos científicos de los que hemos estado hablando. Además, en educación el término también se usa para los modelos mentales privados que los alumnos desarrollan.

En esta tesis me centro en la primera clase, pues uno de mis objetivos es caracterizar los modelos educativos de la familia de la FMT, muchas veces implícitos, en los que aparecen los orbitales. Para ello, estudiaré una serie de casos del ámbito de la enseñanza

⁵⁷ En el sentido riguroso de la filosofía de la ciencia, no en el sentido laxo de “ley de Gay-Lussac” o “teoría del enlace de valencia” que es, de forma evidente, un modelo sin pretensiones de validez general.

comparándolos después con su uso en la investigación y sus orígenes cuánticos.

Uno de los motivos por los que he elegido investigar los orbitales a través de sus representaciones gráficas es que las metáforas y analogías forman parte fundamental de los modelos científicos escolares y muchas de ellas son visuales o tienen un componente irreduciblemente visual.

Entre la literatura reciente sobre este tema, el título de Niebert y Gropengiesser (2015) *Understanding Starts in the Mesocosm: Conceptual metaphor as a framework for external representations in science teaching* es un buen resumen de la situación: las metáforas conceptuales que están en la base de muchos modelos se toman del *mesocosmos* (definido por contraposición con el micro y el macrocosmos), es decir, de nuestro entorno cotidiano. Ya he encontrado una indicación en este sentido cuando al hablar en el apartado 2.5.2 de los orbitales moleculares y los niveles de energía el lenguaje se deslizó de forma insensible desde el formalismo matemático de las funciones de onda hasta la ocupación de niveles energéticos, como si los orbitales fueran contenedores en los que pueden residir los electrones.

Otros puntos de partida para conocer el papel de metáforas y analogías en la enseñanza son Oliveira, Justi y Mendonça (2015); Harrison y Treagust (2006), Coll, France y Taylor (2005) y el clásico *Metaphorical Models in Chemistry* de Bhushan y Rosenfeld (1995).

Finalmente, aunque el estudio de los modelos mentales no entra entre mis objetivos, sí ha jugado un papel en esta tesis, que comenzó cuando me pregunté por lo que los alumnos entenderían al ver en el aula las imágenes de los orbitales que se hicieron famosas en 1999 y de las que ya he hablado.

En cuanto a los modelos mentales, el conocimiento del referente científico escolar que me propongo podría ser un instrumento en un futuro estudio. Por eso, y por la importancia genérica de conocerlos para poder planificar la acción educativa merece la pena hacer una presentación aunque sea mínima.

3.5.4 Las dificultades en la enseñanza de los modelos: modelos híbridos y conceptos alternativos.

La “peligrosidad” de los conceptos de origen cuántico en la enseñanza introductoria de la química es sobradamente conocida, de modo que no debe extrañar la pregunta de Tsaparlis y Papaphotis (2002):

Quantum-Chemical Concepts:
Are They Suitable for Secondary Students?

Sobre este tema (que se ha planteado incluso para estudiantes universitarios⁵⁸) puede leerse a Tsaparlis (1997); Coll y Treagust (2001); Taber (2002; 2004); Taber and Coll (2003); Papaphotis y Tsaparlis (2008a; 2008b); Tsaparlis y Papaphotis (2009), Stefani y Tsaparlis (2009) y Nahum et al (2010).

Esos estudios encuentran que los estudiantes usan los conceptos cuánticos –en particular el de orbital– de manera clásica o, más en general, que “the learners' mental models [are] simple and realist in nature”⁵⁹. Por *realista* los autores entienden ver las funciones de onda como objetos físicos realmente existentes. Según esto, muchos estudiantes⁶⁰ creerían que un átomo de carbono aislado *tiene* cuatro orbitales híbridos sp^3 apuntando a las cuatro esquinas de un tetraedro.

Hay autores que hablan de *ideas* o *conceptos alternativos* que deben ser superados⁶¹, como Papaphotis y Tsaparlis, Taber o Coll y Taylor. Un argumento muy extendido es que la mecánica cuántica es conceptualmente tan difícil que la mayor parte de los estudiantes de niveles introductorios no lograrán incorporarla, de modo que no se deberían enseñar los conceptos cuánticos. A eso añade Bodner⁶² (1991) añade el problema de las concepciones alternativas introducidas por los profesores como consecuencia de una enseñanza imprecisa, incompleta y fundamentalmente visual.

58 Ver Bent (1984), Ogilvie (1991), Gillespie (1991), Gillespie, Spencer y Moog (1996),

59 Coll y Taylor (2002).

60 A lo que sin duda contribuirán las presentaciones de los libros de texto que analizo en el capítulo 4 (en particular los tres primeros casos).

61 O, a veces, a partir de los cuales hay que construir.

62 Un experto premiado en educación química.

Estos argumentos tienen su lógica, pero hay una pregunta inevitable: ¿Y qué ven los científicos cuando hablan de los orbitales? Muchos de los estudios citados suponen explícitamente que los alumnos cometen lo que, *desde el punto de vista científico, son errores*⁶³ pero, según hemos visto, hay una clara componente realista en los modelos (como la FMT) que usan los científicos.

Eso, que investigaré en el capítulo 5 mediante estudios de caso, supone una paradoja: Si hemos de enseñar química evitando o superando las concepciones alternativas sobre la mecánica cuántica ¿debemos renunciar a los razonamientos que usan todos los días los químicos en sus laboratorios y despachos?

La respuesta bien puede estar en los modelos. Por ejemplo, Justi y Gilbert (2003) recomiendan enseñar a los alumnos la naturaleza y los modos de uso de los modelos, incluyendo sus límites (y específicamente los de las analogías y metáforas), así como el empleo de múltiples modelos para un mismo fenómeno (que es justo el procedimiento habitual en química, como hemos visto y trataré de mostrar en detalle a través de alguno de los estudios de caso⁶⁴. Desgraciadamente, Justi y Gilbert (2000), entre otros de los muchos partidarios de dar una dimensión histórica a la enseñanza, también atacan el uso de modelos híbridos (justo como la FMT lo es en grado máximo⁶⁵) no sólo por ser, precisamente, ahistóricos, sino por conducir fácilmente a la confusión.

Ante eso, Taber (2010) insiste, sabiendo que es difícil, en hacer a los alumnos (y a muchos profesores, añadiría yo) conscientes de la naturaleza de los modelos y así

Through such teaching approaches, model confusion in chemistry can be replaced by an appreciation that learning often involves mastering a sequence of increasingly challenging models offering increments in explanatory power or range of application.

63 Sin discutir que los profesores deban tratarlos como ideas o conceptos alternativos.

64 Ver particularmente el caso 4.3-13 en educación y el apartado 5.2 en investigación.

65 Que lo es de todas las formas posibles (ha sido comparado con las lenguas *pidgin*): conceptual al mezclar elementos cuánticos y clásicos e histórico, con elementos que van desde 1860 hasta los años 1960...

A través de los estudios de caso que siguen en los capítulos 4 y 5, trataré de contribuir a ese objetivo, intentando identificar y, en su caso, sacando a la luz los detalles de los modelos visuales para los orbitales que utilizamos en la enseñanza de la química.

3.6 RESUMEN Y DISCUSIÓN

Los orbitales que proporcionan los métodos de cálculo derivados de la mecánica cuántica no son directamente apropiados para la práctica mayoritaria de la química, por eso se han desarrollado otros métodos que faciliten la interpretación de los resultados, unos más técnicos (los orbitales localizados) y otros más cualitativos y visuales (como el método del enlace de valencia).

Esta última parte, que puede llamarse *Folk Molecular Theory* tiene la característica de ser un conjunto de modelos agrupado por el uso pero temporal y conceptualmente híbrido, que reúne elementos cuánticos asimilados en la teoría estructural clásica: el corazón químico de la química. Su poder heurístico es inmenso y su carácter mestizo casa bien con las inclinaciones pragmáticas de la química.

Sin embargo, el muy extendido uso de la FMT en educación ha sido discutido precisamente por ser híbrida: ahistórico y no ajustada a la mecánica cuántica, lo que produciría confusión y concepciones alternativas en los alumnos. La aportación de la filosofía de la química es resaltar la autonomía de la esa disciplina y así legitimar el uso de la FMT.

Pero el uso de este tipo de modelos no está exento de peligros y debe hacerse de manera consciente e informada, por lo que sus elementos más conflictivos han de ser sacados a la luz. Muchos de ellos son metáforas y analogías en buena medida visuales, lo que justifica mi proyecto de buscar y caracterizar modelos análogos en la enseñanza por comparación con la práctica profesional y con sus fuentes cuánticas.

4. LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS ORBITALES EN LA ENSEÑANZA: ESTUDIO DE CASOS

Una vez establecidas la importancia de las representaciones gráficas en la ciencia y la de los orbitales –nacidos como funciones de onda en la mecánica cuántica– en la química, el resultado principal del capítulo 3 es el reconocimiento del papel de la *Folk Molecular Theory* en la investigación y la enseñanza. La FMT es un modelo de gran éxito heurístico y fuerte carácter visual formado a partir de la teoría estructural clásica que toma elementos de mecánica cuántica y los injerta en la química estructural preexistente, modificándolos de manera sustancial.

Esta tesis pretende buscar elementos de la FMT en la enseñanza mediante el análisis de casos que constituye el contenido de este capítulo y caracterizarlos por comparación con la investigación y propia mecánica cuántica (lo que se deja para el capítulo siguiente)

El capítulo comienza con un breve repaso de la literatura sobre las representaciones gráficas en la enseñanza de las ciencias, y sigue con la justificación del análisis de los casos y la elección de los ejemplos a la vista del objetivo de la tesis.

A continuación, se describen varios casos significativos de representaciones visuales de orbitales que aparecen –estáticas o animadas– en distintos soportes educativos y se comparan con la mecánica cuántica y la FMT.

La sección final recapitula y amplía el análisis a la luz de las dos teorías antes mencionadas, aunque el análisis final, al que contribuyen los ejemplos de la investigación en química, se deja hasta el final del capítulo 5.

4.1 LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS EN LA ENSEÑANZA DE LAS CIENCIAS

Tradicionalmente, las representaciones gráficas en la enseñanza de las ciencias se han tratado sobre todo desde el punto de vista cognitivo⁶⁶, habiendo quedado establecida fuera de toda duda su importancia. En el campo de la química, por ejemplo, Wu y Shah (2004) han estudiado el pensamiento visual – espacial en general y Kozma y Russell (2005) el desarrollo de la competencia para el uso de representaciones, siendo su objetivo final, a diferencia del mío, es estudio de representaciones y modelos personales, *internos*.

Sin embargo, es mucho menos frecuente una aproximación epistémica como la pretendo aquí, que se centre en el papel que juegan las imágenes en los modelos empleados en la ciencia y en su enseñanza a través del estudio de casos.

Un estímulo para tomar este camino han sido los escritos de Clarissa Habraken (1996; 2004) en los que anima a los educadores a prestar mucha más atención al lenguaje visual de la química tal como se practica *en el mundo real* y trasladarlo a las aulas.

De manera similar, Kozma, Chin, Russell y Marx (2000) y Pierre Laszlo (2011) piden⁶⁷ que la química se enseñe teniendo en cuenta la *química real*, de modo que se destaque el lenguaje de la química, con su fuerte carga visual. No es casualidad que ambos citen uno de los artículos más famosos dedicados a estudiar las representaciones en la química:

In an important sense, chemistry is the skillful study of symbolic transformations applied to graphic objects

(Hoffmann y Laszlo, 1991)

Aunque no formen parte de la investigación en educación, al plantear el estudio de imágenes científicas es necesario mencionar

⁶⁶ Ramadas (2009) y Gilbert (2010) son dos buenos puntos de partida para adentrarse en la literatura.

⁶⁷ En *The Roles of Representations and Tools in the Chemistry Laboratory and Their Implications for Chemistry Learning* y *Towards Teaching Chemistry as a Language*, respectivamente.

el artículo pionero de Rudwick (1976) sobre el nacimiento de un lenguaje visual para la geología en los siglos XVIII y XIX y los estudios de casos contemporáneos en el libro editado por Lynch y Woolgar (1990). Recientemente han aparecido otros trabajos con una orientación similar –en el sentido de ser más epistémica que cognitiva– como el heredero del anterior (Coopmans, Vertesi, Lynch y Woolgar; 2014) o Pauwels⁶⁸ (2006) y Gross y Harmon (2014).

Para terminar, en el campo de la educación podemos encontrar a Evagorou, Erduran y Mäntylä (2015), que también analizan casos concretos tomados de la práctica científica⁶⁹. El objetivo final que proponen es hacer a los estudiantes – y antes a los profesores– capaces de emplear de forma consciente y reflexiva las representaciones visuales para aproximarse a los procesos científicos y no sólo a sus resultados, según ha venido siendo el caso.

Mi contribución pretende ir en esa línea, descubriendo lo que se oculta tras el uso de las imágenes de los orbitales en el sentido limitado del objetivo que establecí en la introducción:

estudiar en esta tesis las representaciones gráficas de los orbitales en su función de apoyo al razonamiento en la educación y la investigación químicas, describiendo sus elementos fundamentales, comparando su uso en ambos ámbitos y contrastándolo con el de la física cuántica.

La alusión a la función de apoyo al razonamiento significa que sólo considero las imágenes que desempeñan un papel en el *argumento*, no las meramente decorativas.

68 Que sí trata de un ejemplo que proviene de la educación, el análisis de los diagramas en las paredes de aulas y laboratorios escolares por parte de Bucchi (Pauwels, 2006, pp. 90 – 119).

69 Tal como haré el capítulo 6 de esta tesis (dedicado al estudio de casos de la literatura de investigación), pues el grado de coherencia observado entre las prácticas científicas y las educativas se usará como un argumento para establecer mis conclusiones.

4.2 SOBRE LA ELECCIÓN Y EL ANÁLISIS DE LOS CASOS

El objetivo de los capítulos 4 y 5 es estudiar una serie de ejemplos de uso de orbitales en química y compararlos con las prescripciones de la mecánica cuántica y la práctica de la *Folk Molecular Theory* (FMT).

En la introducción se establece la hipótesis de que en la FMT (o modelos similares que agruparé bajo ese nombre, ya que no se trata de un único modelo o teoría bien definida) existe un uso consistente a grandes rasgos de los orbitales químicos. Tal como se ha mostrado en el capítulo 3, esta hipótesis es de uso general en la filosofía de la química. Según ella, será posible encontrar numerosos ejemplos de uso de orbitales en conflicto con la mecánica cuántica (sin que esto signifique en absoluto que se vayan a desdeñar u ocultar los casos y situaciones en las que sí hay acuerdo; al contrario, formarán parte integral de la argumentación). Así pues, para mi propósito bastará estudiar una serie de casos elegidos por su claridad y su amplia difusión.

El estudio de casos es una metodología de investigación muy común, y de hecho es la predominante en áreas como la historia, la antropología o la medicina. En sociología juega un papel muy importante y cada vez se emplea más en economía. Fuera del ámbito de las ciencias sociales, el estudio de casos es un enfoque común en ingeniería⁷⁰ y en biología, definido así por Dooley (2002):

scholarly inquiry that investigates a contemporary phenomenon within its real-life context, when the boundaries between phenomenon and context are not clearly evident; and in which multiple sources of evidence are used

En mi estudio, recurrir a este método se justifica por su carácter intermedio, en el que conviven elementos históricos, gráficos y propiamente científicos. El tipo de generalización que puede aportar un estudio de casos es analógica: cada lector ha de juzgar la validez del caso estudiado por comparación a su propia experiencia.

Los libros de texto son una fuente importante de información por razones que han sido bien expresadas por Andrea Woody (2004a):

Textbook representations are public, community-sanctioned

⁷⁰ De donde proviene la referencia clásica (Kardos y Smith, 1979), disponible en <ftp://ftp-server.ccs.carleton.ca/pub/civeng/ECL/cwrtng.txt>

descriptions of theory that are constructed with the explicit aim of training future practitioners. Consequently, textbooks articulate the most common explanatory strategies of a discipline, often accompanied by implicit suggestions regarding explanation's role within the discipline. For these reasons, textbooks are an excellent source of information.

Pero este mismo valor pedagógico plantea un problema para la validez de un análisis como el de propongo, pues existe el peligro de que en la transposición didáctica se pierdan elementos esenciales de la práctica de la química. Por eso estudio, como sugiere Woody, una variedad de fuentes y para eso sirve también el capítulo 4 de esta tesis, específicamente dedicado a la investigación.

He buscado ejemplos en más fuentes educativas aparte de la tradicional de los libros de texto, algo que ahora resulta mucho más sencillo por la facilidad de acceder vía internet a notas de clase, vídeos educativos y otros recursos complementarios, presumiblemente más próximos a la práctica en las aulas. Por el mismo motivo, he buscado especialmente entre los cursos por internet (como los MOOC – *Massive Online Open Courses*, que ahora ofrecen un buen número de universidades de todo el mundo) y que, en muchos casos, son simplemente versiones adaptadas de los cursos presenciales.

Son múltiples las técnicas que se han desarrollado para el análisis de los materiales visuales. Para una introducción general, no centrada especialmente en las imágenes científicas, pueden consultarse, por ejemplo el muy difundido *Reading Images* (Kress y van Leeuwen, 2006) o *Visual Methodologies* (Rose, 2012), que presenta diversos métodos de investigación, entre los que cabría considerar aquí el análisis (cuantitativo) de contenidos⁷¹ y la semiótica.

Respecto a las representaciones visuales en textos científicos, empezaré citando el artículo de Laura Perini (2005) *The Truth in Pictures*, que presenta un método analítico de las representaciones visuales en la ciencia basado en la obra del filósofo Nelson Goodman⁷². Para ejemplificarlo analiza varios casos, uno de los cuales –el mecanismo de una reacción bioquímica– se asemeja a los que aparecerán aquí.

71 Bastante popular en el análisis de libros de textos sobre el que hablaré más abajo.

72 Y especialmente de su obra *Languages of Art*: (Goodman, 1968)

Sin embargo, el trabajo de Perini –valioso porque es uno de los escasos intentos de desarrollar una metodología de análisis de imágenes científicas– ha sido atacado, particularmente por tener entre sus puntos de partida la afirmación de que la eficacia epistémica de las imágenes depende de su capacidad de ser verdaderas⁷³. Eso es algo que ejemplo, Meynell (2013) niega por innecesario y porque impediría el análisis de cierto tipo de imágenes (por ejemplo las microfotografías hechas con microscopios electrónicos)⁷⁴. Por otro lado, Goodwin utiliza un ejemplo relativamente cercano a esta tesis, las fórmulas estructurales de la química clásica, para sostener que en su uso común no son afirmaciones que puedan ser verdaderos o falsas y sin embargo, sí contribuyen al discurso científico “as something like descriptive names and as models” (Goodwin, 2009, p. 389).

Siguiendo con otros posibles métodos de análisis de imágenes en textos científicos, también están los principios –no sistemáticos– establecidos por Bastide (1990) o Pauwels (2006). Este último afirma que, dada la diversidad que presenta el material visual en cuanto a presentación aplicaciones, contexto, etc. es un reto encontrar un marco –siquiera básico– de análisis común, lo que explicaría la escasez de intentos en la literatura.

A falta de ese marco común, uno de los elementos más extendidos en los análisis de las imágenes es la clasificación semiótica introducida por Peirce de los signos en iconos, símbolos o índices, según la relación entre el signo y el objeto al que representa (o el significante y el significado).

Sin embargo, utilizar aquí esta clasificación presentaría al menos dos dificultades. La primera, y menor, es que no parece haber acuerdo en las definiciones, especialmente para los índices⁷⁵. Más grave, aunque relacionado, es que clasificar las representaciones

73 Algo que probablemente entraría en conflicto con el análisis de los orbitales químicos de la *Folk Molecular Theory* que se citan en el capítulo 4 y aparecerán como casos de estudio en este.

74 También critica a Perini por su dependencia del método de Goodman y propone sustituirlo por el de otro filósofo, John Willats.

75 Por ejemplo, Gross y Harmon (2014, p. 11) hace referencia a la causación a la hora de caracterizar los índices (que señalarían a las relaciones causales), a diferencia de otros tratamientos como los de Chandler (2007, p. 37) que añade las relaciones físicas a las causales o Rose (2012, p. 119) que habla de una relación “inherente”, diciendo que este es, a menudo, un carácter dependiente de la cultura.

visuales de los orbitales⁷⁶ supondría tomar decisiones sobre la ontología de estos últimos, algo que resulta controvertido tanto en la filosofía de la química como en la de la física (ver sección 3.5). En estas condiciones y teniendo en cuenta que uno de los propósitos de esta tesis es permitir a los profesores la toma de decisiones informadas, considero que lo mejor es, en la medida de lo posible⁷⁷, no tomar partido filosófico.

Finalmente, existe una abundantísima literatura específica sobre el análisis de libros de texto, aunque sólo una pequeña fracción se centra en las representaciones visuales en las disciplinas científicas. Son útiles, por ejemplo, Dimopoulos, Koulaidis y Sklaveniti (2003, 2005), Koulaidis y Dimopoulos (2005) y, finalmente, Slough, McTigue, Kim y Jennings (2010). Muchos de estos estudios proporcionan métodos de clasificación útiles para un estudio cuantitativo, según el tipo, la función (de decoración, representación u organización, por ejemplo), la relación con el texto (contigüidad, continuidad, presencia o no de pies...), entre otros factores.

En cuanto a los textos de química, cabe destacar el análisis de Gkitzia, Salta y Tzougraki (2011) y algunos derivados de él, como Nyachwaya y Wood (2014) o Nyachwaya y Gillaspie (2015). En este campo, además de los criterios antes referidos, es frecuente, incluir la clasificación de las representaciones según los niveles que introdujera Johnstone (1991): macroscópico, microscópico y simbólico (además de varias categorías mixtas que se han definido posteriormente⁷⁸).

Finalmente, tras considerar diversas posibilidades de análisis, para elegir un método es imperativo considerar la muestra a estudiar y, aún más, los objetivos que se pretenden. En mi caso se trata de estudiar una muestra pequeña y homogénea de casos, por lo que los métodos cuantitativos no son convenientes. Además, el objetivo del estudio no es explorar en general el uso de las representaciones

76 Algo que, por otra parte, tampoco es el proceso bien definido, casi trivial, que suponen algunos tratamientos, tal como deja bien claro Emily Grosholz (2007, p. 126) como preámbulo a su estudio sobre la relación entre la química, la mecánica cuántica y la teoría de grupos: no se trata de tres categorías sin intersección y las posibles combinaciones varían notablemente de caso a caso.

77 Es un lugar común que cualquier estudio implica elecciones, visibles o no.

78 Ver Taber (2003) para conocer la evolución y las diversas interpretaciones de este “tripleto químico”.

visuales de los orbitales, sino comparar sus características con las que prescribiría la mecánica cuántica, por lo que me bastará una descripción que tenga en cuenta esa finalidad y considere no sólo las ilustraciones, sino el contexto en el que se ubican, necesario para su interpretación.

4.3 IMÁGENES ESTÁTICAS: ESTUDIOS DE CASO

Dado que voy a estudiar 23 ejemplos (aunque no todos con el mismo detalle) conviene empezar por una especie de *guía de lectura* de todos ellos, aunque suponga adelantar parcialmente los resultados.

En esta sección 4.3 estudiaré 13 ejemplos principales de imágenes estáticas (casos) más otros 5 suplementarios a los que hay que sumar cinco casos de animaciones en la sección 4.4.

Los dos primeros casos (4.3-1 y 2) son recorridos en detalle por el tratamiento de los orbitales que hacen dos libros de texto de 2º de Bachillerato de los que en estos momentos están en uso en los institutos: (Arróspide 2009, Edebé 2009). La forma de introducir los orbitales es bastante estándar en todos los textos introductorios (ya sean de bachillerato o de química general universitaria) y entre los dos cubren prácticamente todo el espectro observado: tras introducir la dualidad onda-partícula y el principio de indeterminación (o *incertidumbre*) y mencionar la ecuación de Schrödinger se definen los orbitales⁷⁹ como volúmenes del espacio por los que –con una probabilidad determinada– se pueden mover los electrones. Es la primera vez que aparece uno de los temas más recurrentes de mi análisis: los orbitales considerados como *contenedores de electrones*. Tras esta definición saltamos a los enlaces entre átomos, tratados primero en general debido al *solapamiento de orbitales* y después mediante el *modelo* (o *teoría*) del *enlace de valencia* y los *orbitales híbridos*, que, aunque se introduzcan como productos de una operación matemática, se utilizan como si tener tal o cual tipo de hibridación fuese una propiedad del átomo y no un modelo impuesto por el químico para reproducir la geometría molecular

⁷⁹ Nótese que aunque se suele hablar de la ecuación de Schrödinger, no siempre se dice explícitamente que los orbitales son funciones de onda solución de la ecuación de Schrödinger.

conocida.

El tercer caso (4.3-3) es en realidad un ejemplo suplementario de un libro del mismo tipo que no aporta nada nuevo, pero cuyas figuras dejan particularmente clara otra tendencia que se revelará como general: la fuerte tendencia a asociar los nuevos elementos provenientes de la mecánica cuántica con el lenguaje químico clásico. En este caso, se trata del enlace entendido como solapamiento y compartición⁸⁰ de pares de electrones localizados, que se presenta en varios de estos ejemplos de modo que la continuidad con el modelo semiclásico de Lewis sea innegable.

Aunque en los dos primeros casos ya han aparecido la mayor parte de los elementos que se encuentran en toda la muestra, los siguientes, dirigidos en general a estudiantes universitarios, son necesarios⁸¹ por presentar esos elementos de forma especial, con más claridad o en otro contexto y porque provienen de una variedad de fuentes (ligadas a internet: vídeos, MOOC, notas de clase, etc.) distintas de los libros de texto y cada vez más importantes.

Los casos 4.3-4 y 5 provienen de libros universitarios. El 4, de un conocido libro de química general, reproduce con bastante fidelidad el esquema de los dos libros españoles de bachillerato con los que empecé. El 5, de un texto de química física más avanzado sí presenta una novedad notable, pues contiene un tratamiento mucho más formal (al recurrir a la mecánica cuántica en lugar de limitarse a citarla) y por tanto más matemático. Sin embargo, como veremos que sucede en todos los niveles, desde el bachillerato a la literatura de investigación, tras el tratamiento cuántico busca y presenta verbal y gráficamente una interpretación ligada al lenguaje (también verbal y visual) de la química clásica.

El caso 4.3-6, que proviene de un curso universitario de química orgánica ofrecido por internet⁸², muestra de forma evidente el tema⁸³

80 Esto es apropiado para el enlace covalente puro, pero en los libros elementales se usa como representante de cualquier enlace cuántico.

81 Además de la necesidad obvia de no pararse en la enseñanza secundaria (necesidad que persistiría aunque se quisiera intervenir únicamente en ese nivel, dada la formación de los profesores, para empezar).

82 Un MOOC.

83 Y aquí empiezo a utilizar esta palabra con su sentido de “elemento compositivo” o “trozo pequeño de una composición con arreglo al cual se desarrolla el resto de ella

de los orbitales vistos como contenedores de electrones, cuyo flujo, indicado por flechas, explica la formación y ruptura de enlaces. El (pequeño) caso 4.3-7 que lo acompaña sirve de confirmación. Ambos presentan además de forma muy llamativa la tendencia a volver al lenguaje clásico (electrones como partículas puntuales bien localizadas, etc.) de la que he hablado.

Esa tendencia de adaptarse al lenguaje clásico es especialmente llamativa en los cursos de química cuántica computacional (casos 4.3-8 y 9), para los que ingenuamente se podría esperar lo contrario; de ahí su enorme interés. En estos ejemplos, tras realizar cálculos avanzados que producen orbitales que no están relacionados con las estructuras moleculares clásicas (representadas en términos de bolas y barras que las unen: *ball-and-stick models*) se cambia a otros orbitales *localizados* para conseguir aproximarse a la visión clásica del enlace de Lewis.

Los casos 4.3-10, 11 y 12 me sirven para mostrar uno de los modos más corrientes de asimilación de la mecánica cuántica a la química. Después del formalismo matemático al que los alumnos se ven expuestos de forma más o menos profunda y sistemática, en muchos cursos, lo que queda, en lo que se insiste, es un modo *visual* de adaptar los resultados de la cuántica. Desarrollando el tema del enlace por solapamiento se incorpora el hecho⁸⁴ de que el origen cuántico de los orbitales requiere que para juzgar si el solapamiento entre orbitales es o no *favorable*, se tenga en cuenta la fase o signo de la función de onda. Es una adaptación *visual* porque lo que empezó como una condición para que una integral tuviera un valor apreciable se traduce aquí en la prescripción de aproximar los orbitales de modo que queden emparejados los dos colores con los que se representan sus lóbulos.

Además, el caso 4.3-10 (y el 11, pues comparten las figuras) contiene por primera vez representaciones de orbitales calculadas para una especie química concreta y no genéricas como en los tratamientos más elementales. Por último, 4.3-12 reúne dos ejemplos del lenguaje gráfico que se encuentra con mucha frecuencia en la literatura de investigación a la hora de analizar cualitativamente la formación de un enlace: las representaciones estilizadas al máximo de orbitales *p*

y, a veces, la composición entera”

⁸⁴ Que se obvia en los tratamientos más elementales.

(similares a la cifra ocho: 8).

Para terminar los casos de imágenes estáticas he elegido uno, el 4.3-13 muy significativo aunque no contiene nada que no estuviera (más o menos destacado) en los primeros casos. Los fragmentos e imágenes que he elegido desarrollan dos temas ya familiares, la hibridación de orbitales atómicos y los orbitales como contenedores, pero el profesor⁸⁵ es consciente de que, como químico y profesor de química, está adaptando la mecánica cuántica a las características y necesidades de su disciplina.

ESTUDIOS DE CASO

Caso 4.3-1:

Química 2º Bachillerato. M^a Carmen Arróspide Román. Edelvives, Zaragoza, 2009

Las funciones de onda aparecen por primera vez en el apartado 1.7 *Un nuevo modelo para el átomo*, del que se dice que está “basado en la hipótesis de De Broglie, el principio de incertidumbre, y en un aparato matemático que se debe a Erwin Schrödinger” quien “propuso una ecuación que describe la onda asociada a una partícula de masa m , que puede ser un electrón”. A continuación se escribe la ecuación estacionaria de Schrödinger (p. 23) que “propone que el cuadrado de la función que representa la onda (Ψ) determina la probabilidad de encontrar al electrón en un lugar determinado. A partir de esta ecuación se obtienen los valores de E y de Ψ , y el cuadrado de esta amplitud, Ψ^2 , referida a la unidad de volumen, indica la densidad electrónica”. Este último concepto es definido así en el glosario: “densidad electrónica: o nube de carga es la carga por unidad de volumen”.

Los orbitales se introducen en la p. 24, apartado 1.7.3. Tras citar el modo de resolver la ecuación de Schrödinger para el átomo de

⁸⁵ Es otro curso universitario de química orgánica (filmado para su difusión por internet).

hidrógeno, se dice que la distancia más probable del electrón coincide con el radio de la primera órbita de Bohr “aunque existe una diferencia fundamental: ahora el electrón no está en una órbita, sino en una zona de probabilidad llamada **orbital**”, que justo a continuación se define así:

Orbital es aquella zona del espacio donde la probabilidad de encontrar al electrón es máxima, superior al 99%

Y es entonces cuando aparece la primera representación gráfica de los orbitales, concretamente de un orbital s de un átomo de hidrógeno.



Fig. 4.3-1 Edelvives 2009 p. 24

En la figura doble aparece el orbital (B) como “zona de máxima probabilidad” a la derecha de una “zona de probabilidad, con zonas de mayor o menor probabilidad” en la que un círculo representa, aparentemente, la frontera del orbital. A continuación, se indica que “un orbital queda definido” por tres números cuánticos⁸⁶: n , l y m , que se asocian, respectivamente, a su tamaño, forma y orientación espacial, pero para “definir un electrón” hay que añadir un cuarto número cuántico, el de espín, s (por motivos que sólo se mencionarán más tarde).

En la página 24 aparece una tabla con los niveles más bajos de los orbitales s , p , d y f del átomo de hidrógeno identificados por sus números cuánticos. Estas representaciones gráficas aparecen por primera vez en uso al tratar del enlace químico, pero antes se introduce otra aún más estilizada que va a resultar importante en mi argumentación.

En la p. 41, tras citar el principio de exclusión de Pauli según el cual “en un átomo no puede haber dos electrones que tengan iguales sus cuatro números cuánticos” y el principio de máxima multiplicidad

⁸⁶ Tal como se ha mencionado en el apartado 3.5, estos sólo son “buenos números cuánticos” para átomos monoeléctricos, aunque en la mayoría de los textos – especialmente en los más elementales– eso, que es uno de los argumentos clásicos contra la realidad de los orbitales, ni se menciona.

de Hund que afirma que “los electrones, al ocupar en un átomo orbitales de igual energía, lo hacen con el mayor número posible de electrones desapareados, es decir, con espines paralelos” introduce lo que llama *diagramas de orbital* en los que “el orbital se representa mediante un rectángulo en el que caben como máximo dos electrones y cada electrón, por una flecha. El sentido de la flecha simboliza el espín del electrón”, por ejemplo⁸⁷:

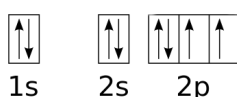


Fig. 4.3-2 Edelvives (2009), p. 50

Los orbitales, representados de nuevo de manera más concreta, reaparecen en el apartado dedicado a la “Teoría del enlace de valencia” (3.3, p. 62), que se presenta –correctamente– como un modelo aproximado⁸⁸ que supera ciertas limitaciones de la “teoría de Lewis” y se basa en la idea de que “al acercarse los átomos para formar en enlace, se produce un solapamiento o interpenetración de nubes electrónicas, que supone el apareamiento de los espines de los electrones de ambos átomos.”

Este texto se ilustra con una figura (Fig. 4.3-3) en la que dos orbitales atómicos de hidrógeno se superponen en el espacio para formar la molécula H_2 .

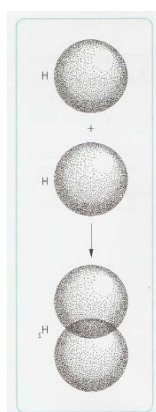


Fig. 4.3-3, Edelvives (2009, p. 62) el pie dice “Formación de la molécula de hidrógeno según la teoría del enlace valencia”

inmediatamente después se incluye otra figura (Fig. 4.3-4) que dice

⁸⁷ otras veces se va aún más allá en la estilización y se sustituye la caja por una raya horizontal \parallel o, a veces \perp .

⁸⁸ Mi término para sustituir a “teoría”. El libro utiliza a menudo indistintamente ambos aunque “modelo” con menor frecuencia (ver, p. ej. su página 64 en la que en un espacio de dos líneas se usan ambos).

ser una “representación esquemática de la formación de un enlace por superposición de los orbitales atómicos de A y B, según la teoría del enlace de valencia”:

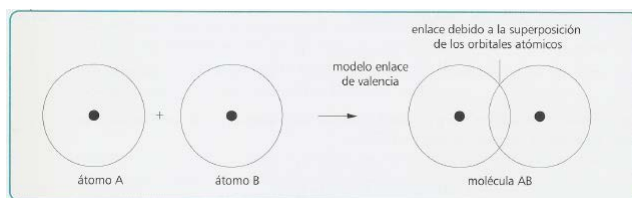


Fig. 4.3-4 Edelvives (2009, p. 62)

Es reseñable que aparezcan en la misma página estas dos representaciones tan similares, pues el sombreado de la primera sirve para sugerir la tridimensionalidad de una superficie de contorno y la segunda no es más que un corte de la anterior por un plano que pasa por la posición del núcleo (marcada por un punto en la figura).

La presencia de una imagen muy parecida a la de la fig. 4.3-4 sólo dos páginas antes puede darnos una pista de que no se trata de un error o una repetición sin importancia. En ella (fig. 4.3-5), se representa también la formación de una molécula de hidrógeno según el modelo **semiclásico** de Lewis⁸⁹ (ca. 1916) en el que, por supuesto, las funciones de onda no pueden desempeñar ningún papel y los electrones se ven como partículas puntuales clásicas y como tales aparecen confinados en órbitas circulares.

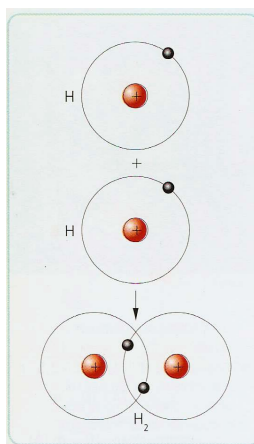


Fig. 4.3-5 Edelvives (2009, p. 60)

Aún más revelador es el resultado añadir a las dos anteriores figuras

⁸⁹ O, mejor dicho, según la adaptación básicamente gráfica de este modelo que hacen muchos de estos libros de texto y que contiene elementos del modelo atómico de Bohr (al que Lewis no es ajeno) tal como se presenta en nuestras escuelas.

otra que aparece mucho más adelante, en el capítulo 10 dedicado a la química del carbono, (pág. 263, fig. 4.3-6) para representar las rupturas homo y heterolítica de un enlace. Se trata de una combinación de las figuras 4.3-3 y 4, puesto que en ella los electrones aparecen como en la figura correspondiente al modelo de Lewis, cuya notación de puntos se utiliza en el texto para explicar los dos procesos, salvo porque no aparecen sobre órbitas circulares, sino *dentro de los círculos que representan a (la frontera de) los orbitales*.

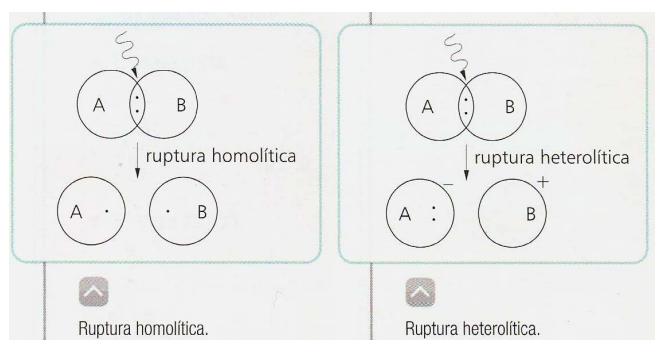


Fig. 4.3-6 Edelvives (2009, p. 263).

Los puntos representan electrones en los procesos $A-B \rightarrow A\cdot + B\cdot$ (ruptura homolítica del enlace covalente $A-B$) y $A-B \rightarrow :A^- + B^+$ (ruptura heterolítica del enlace covalente $A-B$). La flecha ondulada representa una aportación energética externa, por ejemplo en forma de luz (que es el uso estándar del símbolo)

Finalmente, el libro utiliza un nuevo tipo de orbitales, los *orbitales híbridos* para explicar la geometría de las moléculas. El hecho de que utilizando únicamente los orbitales atómicos⁹⁰ no se pueda reproducir la geometría de las moléculas lleva a la introducción del híbrido, que se identifica –de acuerdo con la mecánica cuántica– como “combinación lineal de los orbitales atómicos”.

A pesar de que la propia definición indica que se trata de una técnica matemática para encontrar soluciones que se aproximen más a la geometría conocida de una molécula, el lenguaje no cambia. Por ejemplo se dice que “la geometría de una molécula guarda relación con el tipo de hibridación que presenta el átomo central⁹¹” o “el átomo de boro hibrida un orbital s y dos p , y forma

⁹⁰ Los únicos introducidos hasta ahora. Por cierto, el salto del átomo de hidrógeno a átomos multielectrónicos nunca se menciona explícitamente en este libro.

⁹¹ Estrictamente es al revés; se eligen los orbitales híbridos para reproducir una geometría conocida. Nótese que hay autores que mantienen que el concepto de forma molecular ni siquiera puede emplearse correctamente en mecánica cuántica. Ver van Brakel (2010) y sus referencias.

tres orbitales híbridos sp^2 ”, como si la hibridación fuera una propiedad de los átomos.

En el mismo sentido, al discutir la geometría piramidal del amoníaco (Fig. 4.3-7) se afirma que “muchas moléculas tienen algún par de electrones sin compartir⁹² en el átomo central; estos pares de electrones no forman enlaces, aunque sí ocupan orbitales híbridos”.

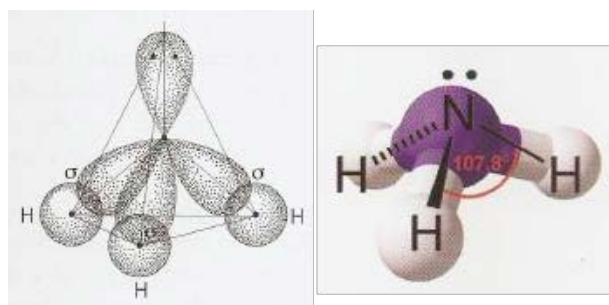


Fig. 4.3-7 Edelvives (2009, p. 69)

Dentro de uno de los lóbulos del orbital híbrido sp^3 del átomo central (N) se dibuja un par de electrones, los mismos que aparecen según la notación de Lewis en la figura que representa la geometría de la molécula.

Conviene ahora comparar este libro de texto con otro de los que actualmente se usan en 2º de Bachillerato.

Caso 4.3-2

Química 2º Bachillerato. AAVV. Edebé 2009

El camino que lleva hasta los orbitales es muy parecido al del caso 1 aunque los orbitales se introducen directamente tras enunciar el *principio de incertidumbre*, que les conduce a sustituir órbitas por orbitales, definidos como “la región del espacio alrededor del núcleo en la que existe gran probabilidad de encontrar un electrón con una energía determinada”. Tras escribir la ecuación estacionaria de Schrödinger, se afirma de la función de onda que:

⁹² En el lenguaje semiclásico del modelo VSEPR (de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia) en el que los átomos de una molécula están unidos por parejas de electrones compartidos. No es irrelevante señalar que uno de los proponentes de este modelo, RJ Gillespie, es un conocido enemigo del uso de los orbitales en la enseñanza (Gillespie et al., 1996).

carece de significado físico directo, mientras que su cuadrado Ψ^2 , sí lo tiene: representa la probabilidad de encontrar al electrón en una región del espacio alrededor del núcleo, con un estado energético determinado. En definitiva, Ψ^2 suministra la información necesaria para conocer el orbital que ocupa un electrón en el átomo.

En este libro sí se trata explícitamente el paso del átomo de hidrógeno a los átomos multielectrónicos. Tras afirmar que sólo se puede resolver exactamente el átomo de hidrógeno, se dice que la principal aproximación consiste en “considerar el átomo como si estuviera constituido únicamente por un electrón y un núcleo ficticio dotado de una carga nuclear llamada carga nuclear efectiva, Z^* ”.

La sección dedicada a los principios fundamentales continúa introduciendo los números cuánticos n , l , m y m_s , para identificar a las soluciones de la ecuación de Schrödinger y, por tanto, de los orbitales. Al final aparece este aviso:

La forma de los orbitales no es real. Se trata únicamente de una forma práctica de representarlos. La superficie cerrada que los representa encierra una región del espacio del átomo donde la probabilidad de encontrar al electrón es del 90%, y no excluye que el electrón pueda ocupar otras zonas alguna vez. El dibujo siguiente ilustra esta idea aplicada al orbital s .

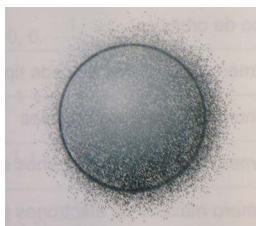


Fig. 4.3-8 Edebé (2009, p. 23)

Esta representación es idéntica a la del caso 4.3-1 (reproducida en la fig. 4.3-1) sin embargo, en comparación el lenguaje es bastante cuidadoso respecto a los usos de la mecánica cuántica⁹³.

Este rasgo no es muy común entre los textos de Bachillerato, pero en y lo hace desde varios puntos de vista: no sólo dice que la función de onda no tiene significado físico y que la “forma de los orbitales no es

⁹³ Tal como se definieron en el capítulo 3.

real” sino que después afirmará que las funciones de onda *describen* sistemas, en este caso la molécula de hidrógeno.

Como en el caso 4.3-1, los orbitales reaparecen al tratar del enlace químico (p. 70)

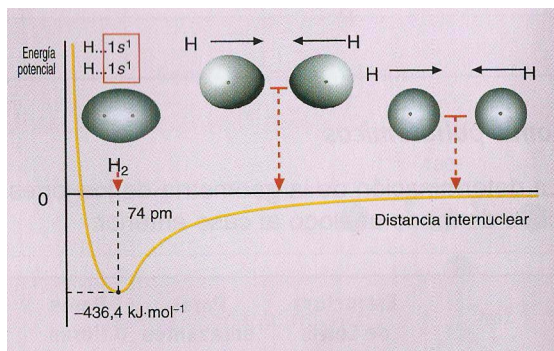


Fig. 4.3-9 Edebé (2009, p. 70)

y también reaparece la convención de representar los orbitales como rectángulos en cuyo interior se ubican los electrones, no simbolizados aquí como flechas, sino mediante la notación de los números cuánticos nl . Este diagrama es una interesante variación del que aparece en la figura 4.3-2, pues el orbital ya no es atómico, sino que está asociado a la molécula de H_2 : los enlaces se forman por compartición de electrones (los dos $1s^1$ en el rectángulo rojo), como en las teorías semiclásicas, salvo porque ahora los electrones están contenidos en orbitales.

En esta figura aparece también otro *tema* muy común en la enseñanza de la química, la representación gráfica de la formación un enlace a través de la distorsión de las figuras que representan a los orbitales atómicos: a medida que se van acercando (según indican las flechas), los orbitales se deforman:

se superponen y los dos electrones, si su espín es contrario, se emparejan... los dos átomos comparten un par de electrones: se ha formado un enlace covalente y el sistema se describe mediante una nueva función de onda.

Los orbitales vuelven a aparecer en este texto al presentar la hibridación de orbitales atómicos (p. 76); se afirma que mediante ella

algunos orbitales atómicos redistribuyen su carácter particular y originan nuevos orbitales híbridos... La orientación adoptada por los orbitales híbridos condiciona la forma geométrica de las moléculas.

Es importante reseñar que, a diferencia del caso 1, no ya el uso, sino la propia manera de introducirla indica que la hibridación se entiende como una propiedad de los átomos al formar enlaces y no como una técnica matemática para obtener funciones de onda más ajustadas a la geometría conocida: según el texto, los orbitales atómicos cambian y dan lugar a nuevos orbitales híbridos cuya orientación determina la geometría molecular.

La ilustración (fig. 4.3-10) que aparece después resulta ambigua, pues se podría interpretar en el sentido de que la hibridación es una técnica matemática, pero a los usuarios no les da ninguna indicación sobre que el signo “+” represente una operación matemática sobre los orbitales⁹⁴.

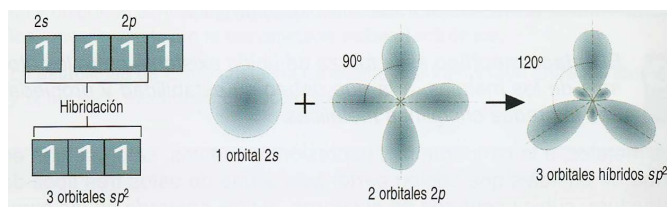


Fig. 4.3-10: orbitales en cajas e hibridación de orbitales s y p para formar sp^2 (p. 77)

Uno de los primeros ejemplos que se estudia, en la p. 77 es la molécula de eteno en la que “dos orbitales híbridos sp^2 de dos átomos de carbono se superponen (fig. 4.3-11) mediante enlace covalente σ , mientras que los dos orbitales 2p no híbridos, uno de cada átomo forman un enlace π ... los dos orbitales sp^2 restantes en cada carbono se superponen a otros tantos orbitales 1s de los átomos de hidrógeno”

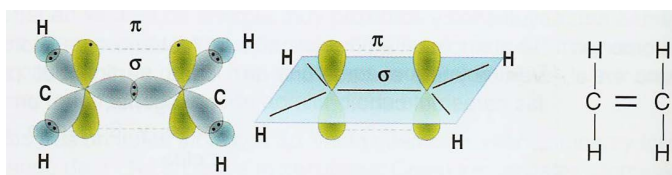


Fig. 4.3-11 : formación de la molécula de eteno por “superposición de orbitales” (p. 77)

El término elegido, “superposición” unido a la figura nos lleva de nuevo a la situación de la figura 4.3-9 y, como allí, los enlaces implican compartición de electrones –representados por puntos que ocupan la intersección de dos orbitales. Nótese también las tres

⁹⁴ Pero nótese que, tal como se han definido, los orbitales *no son funciones de onda* aunque se construyan a partir de ellas. Daré más detalles sobre las consecuencias de esto en la discusión.

imágenes muestran una progresión gráfica desde el modelo del enlace de valencia, de origen cuántico, hasta la fórmula estructural clásica de la derecha, en la que todos los enlaces se reproducen mediante líneas rígidas que unen los átomos representados por su símbolo⁹⁵.

Caso 4.3-3

Química 2º de Bachillerato. À. Fontanet. Vicens – Vives, 2009

No presenta novedades significativas, pero es otro buen ejemplo. En la p. 40 afirma que “según el modelo de enlace de valencia, la formación de un enlace covalente se produce cuando se superponen bajo ciertas condiciones los orbitales atómicos de los átomos enlazados” y entre esas condiciones están “se superponen los orbitales que contienen los electrones de valencia” y “los dos orbitales atómicos superpuestos aportan cada uno un electrón [con los espines opuestos]”. Al texto le acompaña la siguiente ilustración:

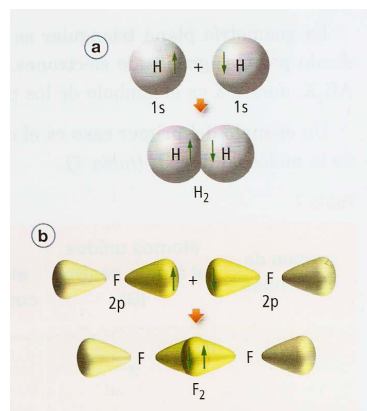


Figura 4.3-12 (p. 40)

El texto y la figura se refuerzan de manera muy similar a la que ya se vio antes al hablar de la superposición de orbitales que contienen los electrones de valencia a la vez que muestra unos objetos –las figuras de los orbitales– que contienen electrones y se solapan físicamente.

⁹⁵ El enlace π se ha representado al principio por una línea de trazos –no continua – y no por solapamiento (lateral) de orbitales., pero el motivo es distinto, probablemente porque hacer un dibujo simple que lo muestre resulta más complicado en este caso. Luego aparecerán ejemplos en los que también para este enlace se representa el solapamiento.

También merece la pena señalar que unas páginas antes (p. 34) aparece el modelo semiclásico de Lewis de la siguiente manera:

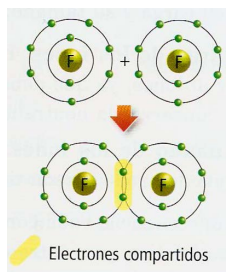


Fig. 4.3-13 p. 34

Una vez más, la continuidad entre ambas representaciones es innegable, siendo el espín (o una versión gráfica ultrasimplificada) el único rasgo más puramente cuántico que aparece.

Caso 4.3-4

Chemistry: Molecules, Matter and Change (Atkins y Jones, 1997)

No sólo en los libros españoles de Bachillerato se encuentran imágenes como las que hemos visto. Tomemos el caso de *Chemistry: Molecules, Matter and Change* (Atkins y Jones, 1997) dedicado a la química general, que se viene editando desde 1989 y sigue siendo uno de los más extendidos en todo el mundo.

El tratamiento de este texto es muy próximo a los de bachillerato antes estudiados. Para empezar, los orbitales se definen justo después de haber dedicado una página a las propiedades ondulatorias de los electrones como “the region of space in which an electron is most likely to be found” (p. 230)⁹⁶.

La sección dedicada al enlace covalente, comienza con una referencia al modelo de Lewis en el que “The two electrons of a shared pair can attract the nuclei they lie between. Attractions between the electron pair and the nuclei pull the two atoms

⁹⁶ Lo mismo sucede con muchos otros textos universitarios de primer año, como por ejemplo, Tro (2015, p. 66), Kotz, Treichel y Weaver (2005, p. 316), la *ChemWiki* de la Universidad de California en Davis (http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Atomic_Theory/Atomic_Orbitals) o Morcillo (1998, sección 5.6), texto que vio nueve ediciones y con el que se formaron muchos profesores de enseñanza secundaria y superior que hoy ejercen en España, etc. Desde luego, también hay textos muy difundidos como Brown et al. (2013) que definen los orbitales como soluciones de la ecuación de Schrödinger.

together” (fig. 4.3-15).

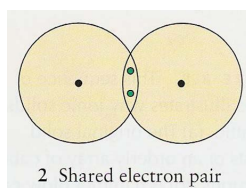


Fig. 4.3-14 (p 274)

Se afirma después que Lewis no podía saber por qué habría de ser un par de electrones el causante del enlace, algo que sólo el desarrollo de la mecánica cuántica aclararía en los años 1920.

A continuación se introduce el ya familiar tratamiento gráfico (pues el texto se apoya en buena medida en las imágenes, que ocupan un lugar central en él) del enlace con el ejemplo estándar del H_2 : “As the atoms approach, their orbitals merge and the two electrons that occupy the merged orbitals pair with each other” (fig. 4.3-15) que contiene los mismos elementos que venimos viendo: los orbitales y los electrones aparecen como entes separados: los electrones contenidos en los orbitales.

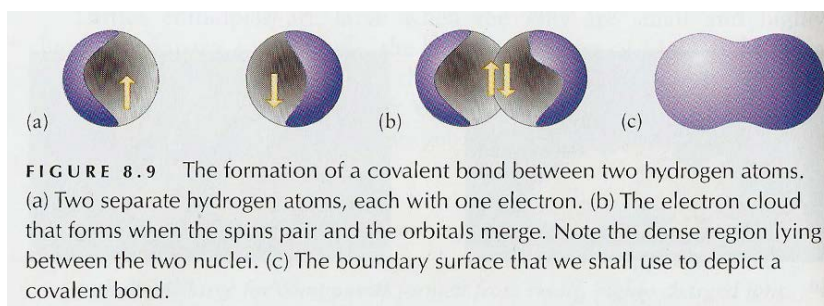


Fig. 4.3-15

Es también llamativo que en este texto, una vez justificado el modelo con una referencia aunque sea poco formal a la mecánica cuántica (casi *gráfica*: en el pie de la figura se lee “la nube electrónica que se forma cuando los espines se aparean y los orbitales se funden”) se vuelve, como en los del bachillerato español, al modelo semiclásico de Lewis (que se podría calificar de incorrecto desde el punto de vista de la mecánica cuántica⁹⁷) para terminar el estudio del enlace covalente (fig. 4.3-16).

⁹⁷ Pero es un modelo que se emplea conscientemente en la química porque en su marco no es incorrecto. Ver por ejemplo el capítulo 3 (discusión) o Laszlo (2013) para más detalles.

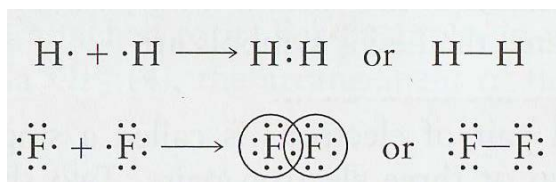


Fig. 4.3-16 "A line between two atoms, as in X - Y represents a shared pair of electrons" (p. 275)

Según es la norma en los libros introductorios, los orbitales reaparecen en una sección de un tema posterior titulada "Orbitals and bonding" (p. 323) donde se afirma que la formación de la molécula de hidrógeno, H_2 ocurre así:

When two H atoms come together to form H_2 , their 1s-electrons pair (denoted), and the atomic orbitals they occupy merge together... The merging of the 1s-orbitals is called the **overlap** of atomic orbitals.

en el texto se refiere al lector a la figura 9.19, que no es sino nuestra figura 4.3-15 que se reproduce de nuevo.

Poco después comienza la discusión de la hibridación de orbitales. Al tratar el ejemplo del metano, se afirma que con la geometría de los orbitales de valencia 1s del H y los tres 2p del carbono no se puede reproducir la forma conocida de la molécula CH_4 , pero (p. 326):

To modify this description, we have to visualize s- and p-orbitals as waves of electron density centered on the nucleus of an atom. Like waves in water, the four orbitals produce new patterns where they intersect; these new patterns are called **hybrid orbitals**.

Después de dos ejemplos en los que se usa un mensaje similar, aparece la siguiente advertencia (p. 327):

Methane is not tetrahedral *because* carbon has sp^3 hybrid orbitals. Hybridization is only a theoretical way of describing the bonds that are needed for a given molecular structure. Hybridization is an interpretation of molecular shape; shape is not a consequence of hybridization.

Este aviso se incluye de nuevo, de forma resumida, en un párrafo que se resalta al sangrarlo y ponerlo en **negrita cursiva**⁹⁸.

98 No está de más indicar que este aviso (nada corriente en los textos introductorios, incluso cuando se cita el aspecto matemático de la hibridación como en el caso 1) se debe a dos autores especialistas en química física uno de los cuales ha escrito libros de texto muy difundidos de química física (citado en mi caso 5), química molecular y

Sin embargo, poco después, se pasa al amoníaco, NH_3 , del que se habla en los mismos términos que antes del aviso (aparece un ejemplo aún más llamativo en el caso 4.3-5). Me fijaré por ejemplo en el esquema 41⁹⁹ (p. 327):

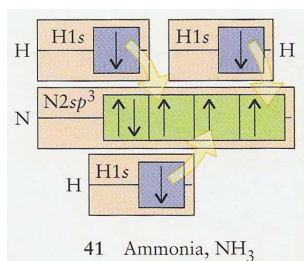


Fig. 4.3-17 Esquema 41 de Atkins & Jones (1997)

al que refiere el texto siguiente:

because nitrogen has five valence electrons, one of these hybrid orbitals is already doubly occupied (**41**). The 1s electrons of the three hydrogen atoms pair with the three unpaired electrons in the remaining sp^3 hybrid orbitals.

Nótese que el apareamiento se indica mediante flechas que van de los tres orbitales atómicos del hidrógeno a los híbridos no ocupados del nitrógeno.

Caso 4.3-5

Physical Chemistry, 6th edition P. W. Atkins, Oxford U. P. 1998

En este punto, conviene pasar a un tratamiento más avanzado que los anteriores: *Physical Chemistry, 6th edition* (Atkins, 1998), un texto universitario de química física muy popular, escrito por un especialista de reconocido prestigio y que ha visto diez ediciones desde 1978.

Antes de introducir el modelo de enlace de valencia se ha hecho una introducción detallada y cuidadosa de la mecánica cuántica¹⁰⁰ que luego se emplea para tratar el citado modelo construyendo

química cuántica.

99 Que no es un diagrama de orbitales a pesar de la semejanza visual (pues se mezclan dos átomos y no hay escala de energía).

100 Por ejemplo un orbital atómico se define como “one electron wavefunction for an electron in an atom” (y más adelante se escriben expresiones matemáticas explícitas para muchas funciones de onda).

funciones de onda apropiadas para el problema (p. 388) . Sin embargo, *después* de ese tratamiento formal y matemático¹⁰¹ se incluye una figura (fig. 4.3-18) que recuerda a las anteriores (9 y 12 y, en menor medida a la 4) porque utiliza los mismos elementos: los orbitales como contenedores de electrones y su deformación al aproximarse los átomos.

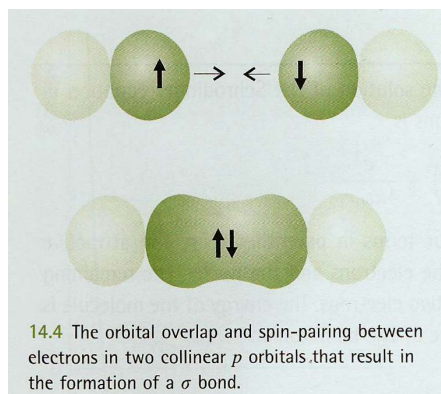


Fig. 4.3-18

El lenguaje empleado a partir de este punto –pero no antes– se apoya en imágenes como las de la figura 4.3-18 y cambia en el mismo sentido *cuando no se hace mención explícita al aspecto matemático de las funciones de onda*; así el enlace lo causa “the pairing of electrons”, “a π bond arises from the spin-pairing¹⁰² of electrons in two p orbitals that approach side by side”.

Un caso notable está en la sección dedicada a la hibridización, donde al hablar de los orbitales híbridos del carbono en el metano y la geometría de esta molécula dice (p. 392):

The origin of the hybridization can be appreciated by thinking of the four atomic orbitals, which are waves centred on a nucleus, as being like ripples spreading from a single point on the surface of a lake: the waves interfere destructively and constructively in different regions, and give rise to new four shapes.

A pesar de los avisos y de los detalles matemáticos (en la misma página aparecen explícitamente las combinaciones lineales que dan

101 Que también incluye figuras de un carácter mucho más formal, muy distinto de las que analizo aquí como por ejemplo gráficas de densidad electrónica para las funciones de onda.

102 Representado como en los ejemplos anteriores por flechas que representan a los espines y son paralelas pero con sentidos opuestos.

lugar a los nuevos orbitales) la impresión recibida bien puede ser la de interacciones de ondas *reales, materiales*. El pasaje anterior sigue:

As a result of the interference between the component orbitals, each hybrid orbital consists of a large lobe pointing in the direction of one corner of a regular tetrahedron.

A continuación, Atkins dice que ahora es fácil ver por qué la *descripción* (no usa el término usual *teoría*, ni siquiera *modelo*) del enlace de valencia conduce a una molécula tetraédrica con cuatro enlaces C – H, pues

Each hybrid orbital of the promoted C atom contains a single unpaired electron; an H1s electron can pair with each one, giving rise to a σ bond pointing in a tetrahedral direction.

tras lo que escribe la expresión matemática para uno de esos enlaces formados por el orbital híbrido del carbono¹⁰³ al que denota h_1 y el orbital atómico $1s_A$ del hidrógeno, cuya función de onda denotará A:

$$\Psi = h_1(1)A(2) + h_1(2)A(1)$$

donde los índices entre paréntesis 1 y 2 se refieren a los dos electrones implicados y están relacionados con requerimientos de simetría¹⁰⁴.

Justo a continuación, Atkins añade que los cuatro enlaces σ son, salvo por su orientación espacial, idénticos y remite a la figura siguiente:

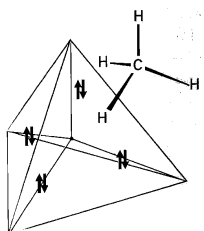


Fig. 4.3-19: Figura 14.9 de Atkins. Hibridación sp^3 en el metano

que pone los resultados obtenidos mediante funciones de onda en el

¹⁰³ Construido a base de orbitales s y p del carbono así: $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$.

¹⁰⁴ Esta es la parte espacial de la función de onda. Una vez incluida la parte de espín, la función de onda total debe ser antisimétrica respecto a los índices 1 y 2 para reflejar –entre otras cosas– la indistinguibilidad de las partículas idénticas en mecánica cuántica. Si el texto lo desarrollara más, eso nos llevaría a discutir el hecho de que los electrones *no* se pueden individualizar, aunque en química se haga a menudo.

lenguaje estructural clásico (arriba a la derecha) yuxtapuesto sobre un tetraedro en el que aparecen las direcciones de los cuatro enlaces y a su lado el símbolo de un par de electrones con espines opuestos. Recordemos aquí que en la teoría de Lewis, los enlaces covalentes se deben a pares localizados de electrones compartidos; justo lo que indica la figura.

Caso 4.3-6

Introductory Organic Chemistry – Part 1 de la Universidad de Illinois en Urbana – Champaign para Coursera (Moore, Evans y Llewelyn, 2013)

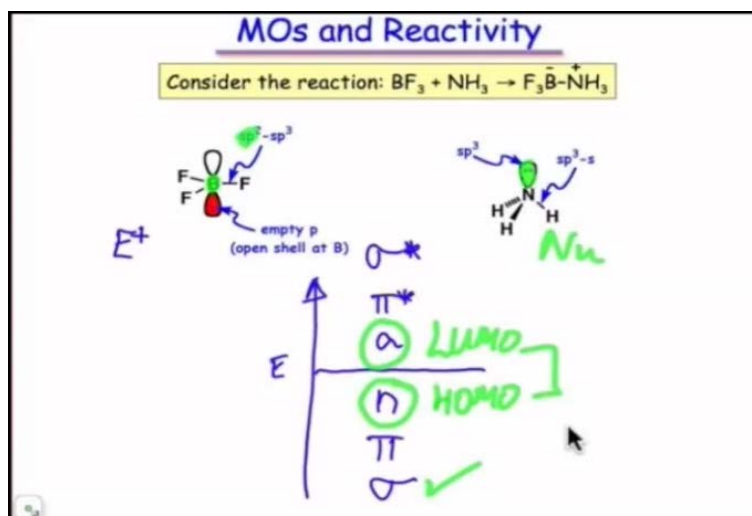
Muestro ahora otro ejemplo propio de la enseñanza superior avanzada (en el sentido de ser posterior a los cursos introductorios de química general para estudiantes de primer año) que aparece con muy poca variación en muchos libros de texto de química orgánica. Se ha tomado de una clase del curso por internet (MOOC) “Introductory Organic Chemistry – Part 1” de la Universidad de Illinois en Urbana – Champaign para Coursera. Se trata de la versión electrónica de un curso presencial que dicha universidad viene ofreciendo a sus estudiantes, por lo que cabe esperar que esté cerca de lo que se hace en las aulas.

La unidad 4.11 de este curso tiene como objetivo conectar el lenguaje de los orbitales de frontera¹⁰⁵ con el de los flujos de electrones de la química clásica lo que se hace mediante un razonamiento en tres pasos aplicado a la reacción $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{B-NH}_3$:

1. Al principio, de la unidad, el profesor afirma que “en química orgánica, las reacciones se pueden describir mediante la interacción de un orbital lleno con uno vacío”. Se identifican los orbitales frontera con la ayuda de un diagrama de orbitales moleculares (o de niveles de energía, fig. 4.3-20).

Fig. 4.3-20

105 Descríbelos brevemente aquí si no salen en el capítulo de los orbitales.



2. A continuación (fig. 4.3-21), los orbitales frontera HOMO Y LUMO se identifican como, respectivamente, fuente y sumidero (*source and sink*) del flujo de electrones que constituye la base de la convención clásica de las flechas curvas (*curved arrows*) que indican el movimiento de un par de electrones en un mecanismo de reacción. Nótese que uno de esos pares de electrones en el HOMO se representa mediante los ya tradicionales dos puntos.

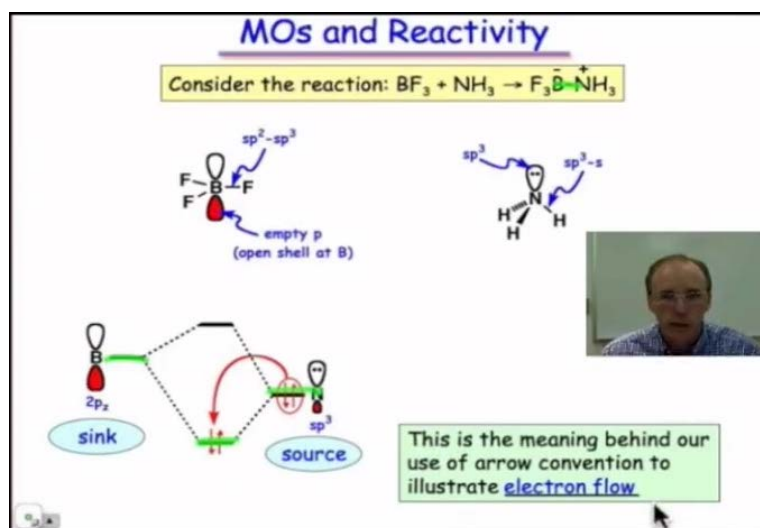


Fig. 4.3-21

3. Finalmente (fig. 4.3-22), la conexión con el concepto clásico ya se ha establecido y los orbitales, cuyo origen está en el formalismo de las funciones de onda, *desaparecen* como tales funciones de onda, quedando transformados en simples contenedores de electrones: fuentes y sumideros.

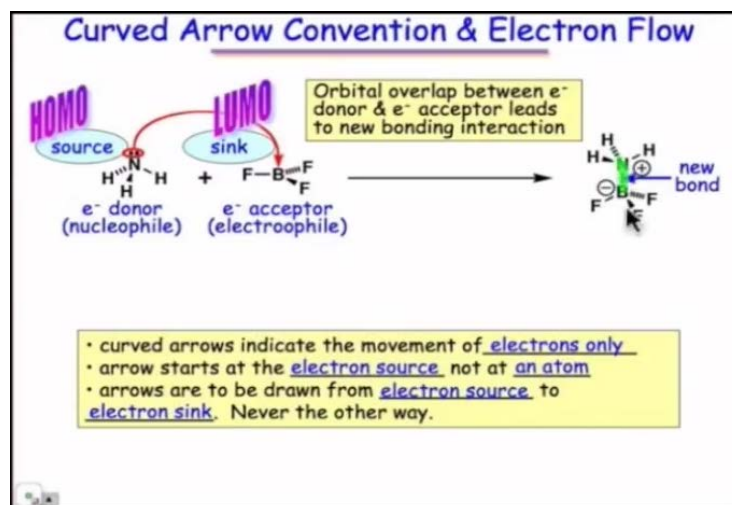


Fig. 4.3-22

Esta transformación ocurre de forma natural gracias al lenguaje de orbitales ocupados y vacíos que ya conocemos a través de los casos anteriores; al final lo que queda de la interacción entre los orbitales, de su solapamiento, no es sino el flujo de electrones durante la ruptura y formación de enlaces, representado en términos clásicos por las flechas curvas. A partir de aquí la interacción entre los orbitales frontera puede visualizarse clásicamente.

Caso 4.3-7

ChemWiki. (ndb). Section 2.2: Resonance. Recuperado 11 de octubre de 2015, a partir de http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_With_a_Biological_Emphasis/Chapter_02%3A_Introduction_to_organic_structure_and_bonding_II/Section_2.2%3A_Resonance

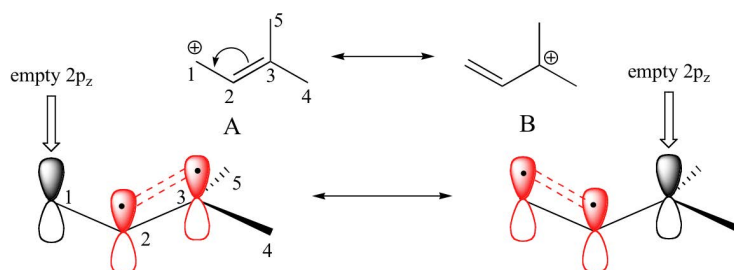


Fig. 4.3-23 estructuras de resonancia de un compuesto no identificado que participa en la síntesis del colesterol

Los orbitales p que se representan para tres de los carbonos del compuesto actúan únicamente como contenedores de electrones, uno de ellos vacío¹⁰⁶. La figura de abajo no es sino la traducción al lenguaje de los orbitales (*químicos*, según la terminología del capítulo 4) de las fórmulas estructurales de la parte superior en las que la flecha muestra la transferencia de electrones desde un enlace doble a uno sencillo que causa el cambio de estructura del compuesto.

El precio a pagar por no querer tener electrones deslocalizados, sino enlaces formados por pares de electrones localizados es la “resonancia” entre distintas estructuras (la explicación usual, falta de todo rigor, habla de que la estructura alterna u oscila entre varias posibilidades) ¡y además con una caja vacía!

Los cuatro casos que se incluyen a continuación muestran un uso de los orbitales con más elementos del formalismo matemático de las funciones de onda que los que hemos visto hasta ahora.

¹⁰⁶ En el apartado 5.5.2 se discute la noción de “orbital vacío”, algo que puede parecer natural a la vista de lo que se aprende al estudiar química, pero no es tan sencillo en la mecánica cuántica entendida de manera estricta.

Caso 8

Jensen, J. H. (2010). *Molecular Modeling Basics*. CRC Press.

El último de los casos que voy a estudiar es cualitativamente distinto de los anteriores, pues viene del campo de la química computacional y el modelado molecular. Aparece en el blog *Molecular Modeling Basics*, de Jan Jansen, asociado al libro de texto de iguales nombre y autor (de hecho, las figuras y el texto para el ejemplo coinciden con los del libro).

Se trata de estudiar los orbitales de valencia de la molécula de amoníaco, NH_3 . Para hacerlo se usa uno de los modelos¹⁰⁷ más extendidos en química computacional, que produce *orbitales moleculares canónicos* (fig. 4.3-24).

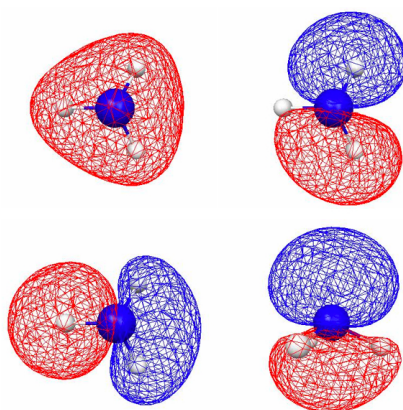


Fig. 4.3-24

Estos orbitales son una buena base para el cálculo, pero no hacen que la repulsión entre pares de electrones en la que se basa el modelo VSEPR sea mínima. Por tanto, interpretarlos las superficies de contorno de las densidades de carga a la luz de las estructuras clásicas (o mejor, *semiclásicas* de Lewis, fig. 4.3-25) no es posible.

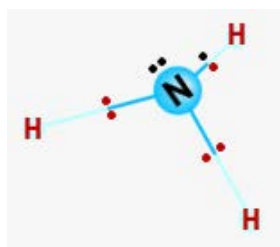


Fig. 4.3-25 (elaboración propia) tres enlaces N - H y un par solitario de electrones en el N

¹⁰⁷ El modelo B3LYP/6-31G(d)

Sin embargo, según vimos en el apartado 2.4, los orbitales para un determinado sistema no son únicos. Podemos elegir (infinitas) bases en el espacio lineal de las funciones de onda que sean físicamente equivalentes en el sentido de dar las mismas energía y densidad electrónica *total*. Así, hay algoritmos que permiten obtener por combinación lineal de los canónicos un nuevo conjunto de orbitales equivalentes, los *orbitales moleculares localizados*, que se aproximan mucho más a los resultados intuitivos del modelo VSEPR (fig. 4.3-26) al minimizar la repulsión entre los orbitales moleculares.

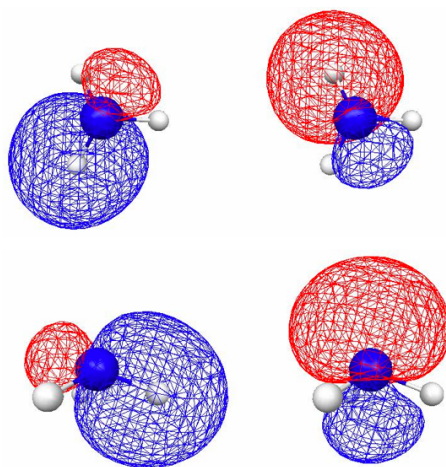


Fig. 4.3-26

La imagen de abajo a la derecha se puede interpretar como correspondiente al orbital molecular localizado del par solitario (es “más gordo” cerca del N que los otros) y las otras tres a los de los enlaces N – H (tienen sus ejes a lo largo de la línea N – H)

Caso 4.3-9

CHEM226, UC Santa Barbara (Kirtman y Kahn, 2012)

Proviene de las notas de clase de Bernie Kirtman y Kalju Kahn para el curso de Química computacional CHEM226 de la UC Santa Barbara. Se trata de calcular el HOMO de la acetona.

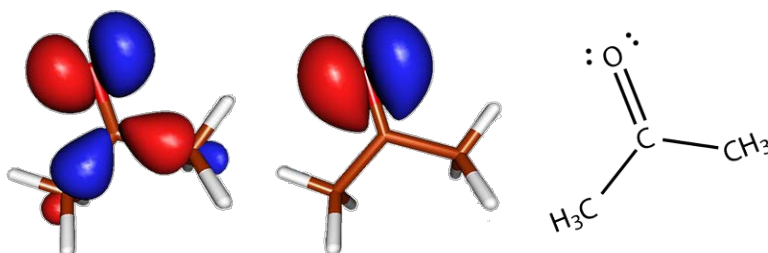


Fig. 4.3-27 La figura de la derecha la he añadido yo para que la comparación sea más fácil.

Con un modelo estándar de química computacional y el programa *Gaussian*, el HOMO calculado es el que se muestra a la izquierda (claramente deslocalizado). Tras utilizar un algoritmo para obtener otro conjunto de orbitales moleculares llamados *Natural Bond Orbitals*¹⁰⁸, esta vez localizados, el HOMO del nuevo conjunto pasa a ser el de la figura del centro, que se corresponde bien con uno de los pares de electrones solitarios de la estructura de Lewis (derecha):

Natural Bond Orbitals can be obtained by diagonalization of localized blocks of the density matrix. They correspond to the Lewis structure representation of the molecule describing "localized electrons" in bonds and lone pairs. For example, notice that the HOMO of acetone can be clearly interpreted as the orbital holding one of the lone pairs

¹⁰⁸ El nombre se debe a que con ellos se reproducen a menudo los enlaces localizados de la teoría estructural clásica.

Caso 4.3-10

University Chemistry (Siska 2006)

Se trata de University Chemistry, otro texto universitario cuya sección 18.5 se dedica a la *reacción de Diels – Alder*¹⁰⁹, descrita mediante el método de orbitales de frontera que antes había tratado de forma sumaria en su sección 7.2.

La reacción se ilustra con el ejemplo del 1,3-butadieno y el etileno. La primera figura de la sección (fig. 4.3-28) es un diagrama de los orbitales moleculares implicados en la reacción (HOMO, LUMO y sus vecinos más próximos). En contra de lo usual¹¹⁰, el diagrama incluye no sólo un eje para indicar cualitativamente la energía y líneas horizontales para los orbitales, sino representaciones gráficas de estos últimos. A cada una de las dos posibilidades de la fase o signo de cada orbital le corresponde un color diferente; rojo o azul.

En este punto, es importante señalar que se representan tanto orbitales ocupados (los que tienen a su lado flechas que simbolizan electrones) como no ocupados, algo perfectamente compatible con *el modelo de la caja de bombones* donde, por supuesto, no es problemático que haya cajas –contenedores de electrones– vacías.

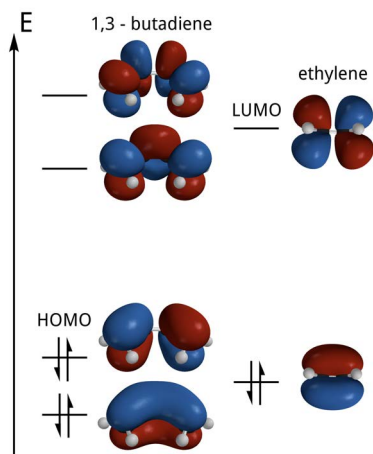


Fig. 4.3-28

Tras identificar los orbitales HOMO del butadieno y LUMO del

¹⁰⁹ Una clase de reacciones de adición entre dienos conjugados y alquenos (que son *dienófilos*) para dar derivados del ciclohexeno. La más sencilla es la del 1,3 – butadieno y eteno (etileno) para dar ciclohexeno.

¹¹⁰ Estos diagramas han sido estudiados con gran profundidad por Woody (2000) desde el punto de vista de la filosofía de la química.

etileno, se introduce *cualitativamente* el requerimiento de que para haya una interacción entre orbitales (*solapamiento*) las fases deben coincidir. De esta manera se forman los enlaces (fig. 4.3-29) *simbolizados por líneas de trazos* que unen los lóbulos de los orbitales frontera que tienen la misma fase:

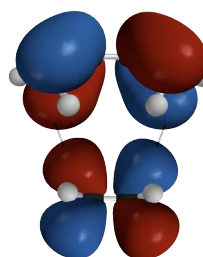


fig. 4.3-29 interacción entre el LUMO del etileno y el HOMO del butadieno (Siska 2006, fig. 19.6)

Cabe señalar que este texto define los orbitales como funciones de onda de acuerdo con la mecánica cuántica elemental en el capítulo 3, pero a partir de ahí reaparecen únicamente representados como superficies de contorno (de probabilidad) que delimitan volúmenes bien definidos del espacio. En las ilustraciones, que ocupan un lugar tan prominente en todos los textos de química, la interacción entre las especies químicas se reduce a la interacción (*solapamiento*, *unión*) entre estas regiones.

Caso 4.3-11

ORG 221 UC Santa Barbara (Kahn 2011)

Otra vuelta de tuerca más sobre el mismo tema que emplea prácticamente las mismas imágenes se encuentra en las notas de clase de Química orgánica de Kalju Kahn, profesor de la Universidad de California en Santa Bárbara.

El apartado dedicado a la reacción de Diels – Alder comparte bastantes elementos con el caso 4.3-7, pues también se inicia con consideraciones sobre la interacción entre orbitales según su simetría (la de los orbitales como funciones de onda) y visualmente es muy similar (motivo por el que no repito aquí la figura)¹¹¹. La

¹¹¹ Parece muy probable que las figuras de superficies de contorno para los orbitales se hayan calculado en ambos casos con programas de química computacional como

diferencia fundamental está en el texto al que las figuras acompañan: Kahn entra más en detalle y habla del flujo de electrones del dieno al dienófilo, concretamente, del orbital HOMO (ocupado) de una especie al LUMO (desocupado) de otra:

For the bond formation to take place, these electrons shall "flow" into a Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) in the dienophile.

En todos estos ejemplos y a pesar de las comillas, lo que queda de los orbitales –que comenzaron como funciones de onda de la mecánica cuántica estándar– es su signo, su forma y su papel como contenedores de electrones.

Por ejemplo, en la sección anterior de las notas¹¹² puede leerse

For example, instead of thinking about the total electron density in a nucleophile, we should think about the localization of the HOMO orbital because electrons from this orbital are most free to participate in the reaction

Es decir, nos invitan a olvidar la densidad electrónica total (que sería la cantidad con sentido físico más directo en mecánica cuántica) para fijarnos en la localización de un orbital. Sin embargo, ni siquiera esto es suficiente. Bajo el título *Critique of FMO* se lee:

it is often not the simple and intuitive model that an organic chemist is hoping for. In case of molecules with many functional groups or electron delocalization, it is common that the HOMO orbital are not strictly localized to a particular site but often span a large portion of a molecule, making the interpretation more difficult... in many cases alternative arguments can successfully explain the reactivity patterns

Cabe aquí señalar, que las notas y en particular estas secciones están, como es el caso siempre en química orgánica, repletas de fórmulas estructurales que se adaptaron a una interpretación¹¹³ en

Spartan en lugar de ser dibujos que sólo muestran los rasgos cualitativos de los orbitales (según sucedía en los casos anteriores). Las notas están disponibles en <http://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem109C/DielsAlder.html>

112 Accesible en

http://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem109C/FMO_Theory.html

113 Al representar estos enlaces –considerados como debidos a la interacción entre pares de electrones localizados– mediante líneas. De ahí el problema que supone, por ejemplo, el benceno y otras especies con electrones deslocalizados.

la que los electrones están localizados.

Casos 4.3-12a (UC Boulder, nd) y 12b (Khan Academy)

La figura 4.3-30 se ha tomado del guión de una práctica de laboratorio del departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Colorado en Boulder¹¹⁴.

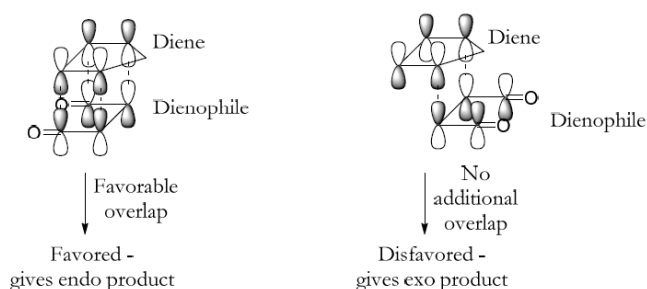


Fig. 4.3-30

Se trata de llevar a cabo una reacción de Diels – Alder y para explicar que la forma *endo* del producto (izquierda) se vea favorecida frente a la *exo* (derecha) según la teoría de los orbitales moleculares se pide a los lectores que tengan en cuenta el solapamiento favorable de orbitales de los dos reactivos juntando los lóbulos de color claro con los de color claro y los de color oscuro con los de color oscuro: “notice the favorable overlap (matching light or dark lobes)”

Esta indicación está basada en cálculos matemáticos como los que aparecen en la sección 3.3 al hablar de los libros de C. Coulson, pero para apreciar la distancia con esos cálculos hasta el punto que el término *receta* como “procedimiento adecuado para hacer o conseguir algo” y sus connotaciones es aplicable, conviene ver una explicación verbal como la que contiene el vídeo, titulado *TOM para Diels – Alder*, de la *Khan Academy*¹¹⁵ de donde se ha extraído la Fig. 4.3-31.

114 University of Colorado at Boulder (n. d.) «Experiment 15. The Diels-Alder Reaction: Identification of an Unknown Dienophile»

115 La Khan Academy (<https://www.khanacademy.org/>) es una organización académica privada que pone a disposición del público mundial vídeos (a los que podríamos llamar *lecciones*) sobre una gran variedad de temas con un enfoque académico. Su objetivo declarado o *misión* es “to provide a world-class education for anyone, anywhere”. Su canal internacional de YouTube tiene a día de hoy más de dos millones de suscriptores (cerca de 70000 para el canal en español del que procede mi ejemplo).

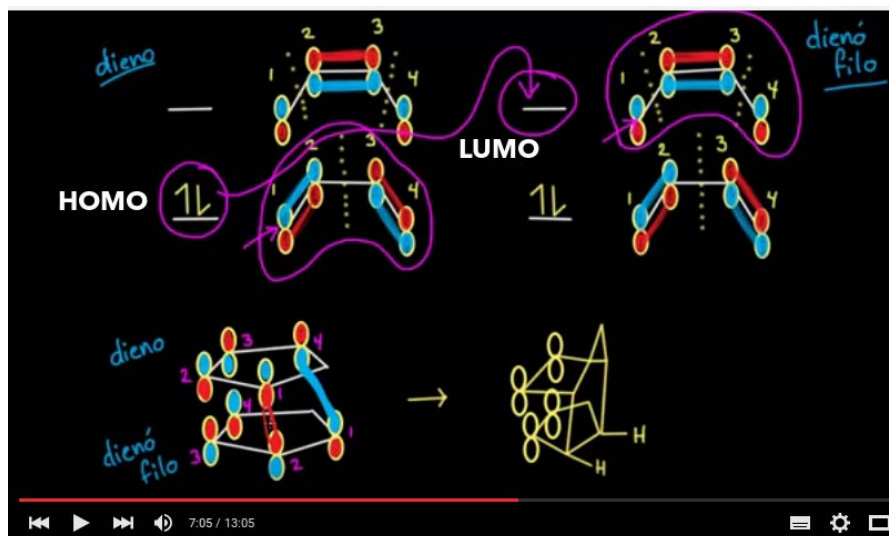


Fig. 4.3-31 Fotograma del vídeo *Teoría de orbitales moleculares para la reacción de Diels - Alder* <https://youtu.be/9KJRPgyAWIk> Las etiquetas "HOMO" y "LUMO" en color blanco han sido añadidas por mí a la captura de pantalla

En la parte inferior izquierda de la figura se muestra la formación de enlaces entre los átomos 1(dieno) – 2(dienófilo) y 4(dieno) – 1(dienófilo), simbolizados por una banda roja (1 – 2) y otra azul (4 – 1) dibujada entre lóbulos de orbitales con el mismo color (rojo o azul) que simboliza la fase o signo de la función de onda.

Un momento importante del proceso (a partir del minuto 3:39) es cuando la voz en off dice

si la densidad electrónica fluye del dieno al dienófilo, eso quiere decir que la densidad electrónica se tiene que mover desde el orbital HOMO del dieno... al orbital LUMO [del dienófilo]

Es importante darse cuenta de que en ese momento, el puntero dibuja un círculo de color magenta alrededor de la línea horizontal que representa al HOMO del dieno (ocupado por dos electrones simbolizados por flechas) y después una flecha del mismo color que lleva hasta el LUMO del dienófilo.

Caso 4.3-13

McBride, J. Michael (2009), Freshman Organic Chemistry CHEM 125 (Yale University: Open Yale Courses),
http://webspace.yale.edu/chem125_oyc/

(Accessed 14th April, 2015). License: Creative Commons BY-NC-SA

El siguiente caso –último de los principales– es reseñable, pues reúne varias de las características de los anteriores y procede de una clase presencial de un curso introductorio de Química orgánica puesto a disposición del público por la Universidad de Yale:

En el tema 10, *Reality and the Orbital Approximation*, McBride utiliza durante la clase un programa¹¹⁶ que calcula numéricamente densidades de probabilidad y le permite mostrar imágenes, en las que se apoya continuamente (la fig. 4.3-32 es un ejemplo). En la clase estudia el ejemplo de los orbitales híbridos sp^n acompañadas por los detalles del proceso puramente matemático de su obtención por combinación lineal de orbitales atómicos s y p : $sp^n = a(2s) + b(2p_x)$, con $n = (b/a)^2$.

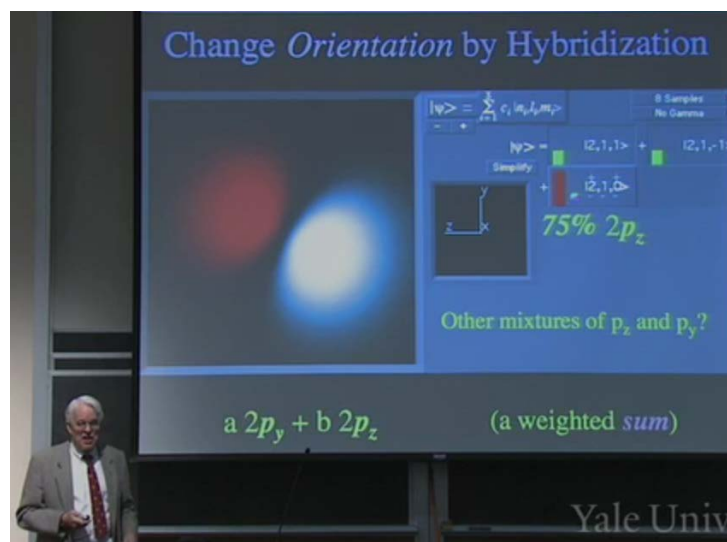


Figura 4.3-32

Poco después, se pregunta por lo que le ocurriría a un orbital $2s$ en un campo eléctrico; la respuesta está en añadir un nuevo término al potencial en la ecuación de Schrödinger, pero dice a los estudiantes

116 Atoms in a box: <http://daugerresearch.com/orbitals/index.shtml>

“I don't want you to think about quantum mechanics”, sino en lo que le ocurriría a ese átomo (pero está hablando del orbital 2s) en un campo eléctrico “what I'm doing is turning up a dial to make the electric field stronger -and the electron is shifting by changing the hybridization”: para $n = 1$ se tiene un orbital híbrido *sp*. Ese campo eléctrico sería el creado por otro átomo cuando se acerca al primero para formar el enlace. Durante toda la exposición la pantalla va mostrando la evolución del orbital al ir variando los parámetros de la combinación lineal (o, en su interpretación, el campo eléctrico).

McBride acaba de reemplazar la interpretación matemática de la hibridación de orbitales por una *debida a una interacción física*.

Hacia el final de la unidad 10, McBride hace un análisis matemático de cómo obtener soluciones de la ecuación de onda para átomos multielectrónicos. Hablando de la función de onda para un sistema de dos electrones como producto de dos orbitales monoeléctricos, dice (min. 48) que a causa de la interacción coulombiana entre los dos electrones (énfasis añadido por mí):

they repel one another. There's no way they can be independent. So orbitals, one-electron wave functions, to express many-electron wave functions, cannot be right. *Orbitals are a fiction, except for one-electron problems. Right? hydrogen-like atoms fine; we've got hydrogen atoms cold. But if you got more than one electron, orbitals won't work. But still we're going to use them.*

Aunque usar orbitales suponga tratar erróneamente a los electrones como independientes, McBride lo va a seguir haciendo¹¹⁷.

En la misma línea, en la unidad 15¹¹⁸. *Chemical Reactivity: SOMO, HOMO, and LUMO*, McBride afirma (min 10:47) que al estudiar un compuesto químico, por ejemplo el BH_3 , hay tres formas de verlo (el énfasis es mío):

First, Nature, [gives] the total electron density... then look at molecular orbitals, that's what a computer does, and then look at bonds from hybrid atomic orbitals, and *that's what we do as chemists*.

En el minuto 20:28, McBride insiste: “so that's how the computer

117 Como tantos otros: de hecho se podría decir que es la posición *por defecto* de los químicos fuera de campos muy especializados.

118 <http://oyc.yale.edu/chemistry/chem-125a/lecture-15>

does it” (calcular numéricamente funciones de onda, etc.)

...and you can get good numbers out of the computer... That's fine, but for understanding it's not so good. What we want to do, as chemists, to understand it, it's to partition this electron density not into these molecular orbitals, but into atom – pair bonds and anti-bonds and lone pairs and vacant atomic orbitals, the same stuff Lewis talked about

Es decir, tras presentar a los alumnos un modo de analizar la interacción entre especies químicas ajustado a la mecánica cuántica, les dice que *como químicos*, ellos deben volver a la química estructural clásica para estudiar las reacciones orgánicas.

Más adelante mantiene un diálogo con algunos de sus alumnos que comienza cuando McBride plantea el problema de la interacción entre dos moléculas A y B y para ayudar al razonamiento utiliza un diagrama de orbitales para cada una (fig. 4.3-33):

Según afirma, ambas especies tienen *infinitos orbitales*, unos llenos y otros vacíos (la presencia de un electrón en un orbital se simboliza mediante un punto) , así que las posibilidades de interacción entre los A y los B son también infinitas, pero no todos los orbitales son igualmente importantes; hay que destacar los HOMO, los LUMO y los SOMO (*Singly Occupied Molecular Orbitals*), que sólo tienen un electrón. En ese momento McBride plantea el caso en el que B tenga de este último tipo

But you're not just talking about two molecules, you're talking about two flasks. If you mix — you had to have two B's that both had SOMOs

invitando a los alumnos a que imaginen un recipiente lleno de moléculas que, a su vez, están llenas de orbitales.

A continuación, McBride comienza a preguntar por la interacción de otras parejas de orbitales, uno de A y otro de B, comenzando por los dos orbitales no ocupados que aparecen en la figura 4.3-3.

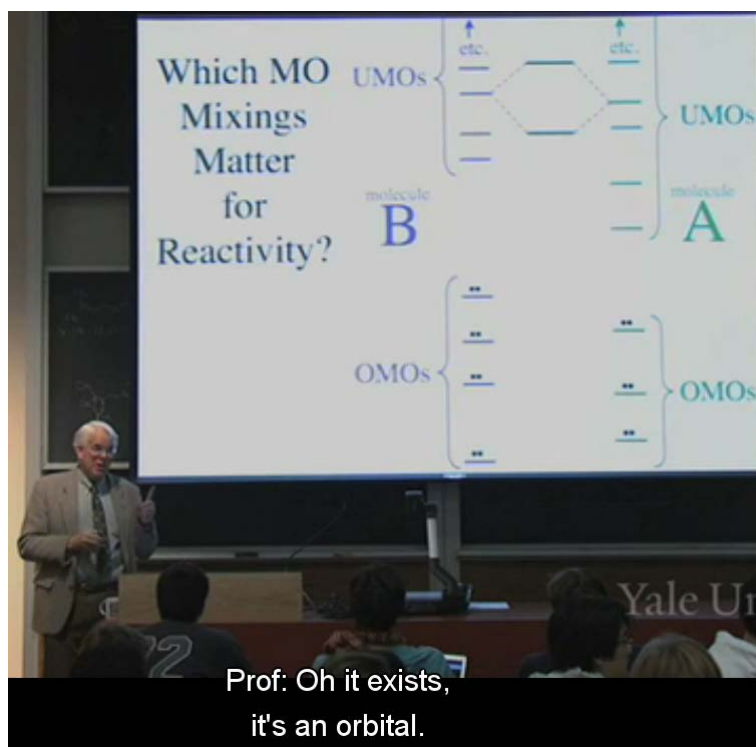


fig. 4.3-33

y entonces tiene lugar el siguiente intercambio:

- **McBride:** here are two that could mix. It's not bad energy match, right? And suppose they have good overlap. Do you care about that one? Why not? Lucas?
- **Student:** It doesn't exist.
- **McBride:** Oh it exists, it's an orbital.
- **Student:** Oh, there are no electrons.
- **McBride:** There are no electrons to have that energy. It's an available energy, but nobody availed themselves of it. So it doesn't contribute anything. Right?

El estudiante afirma que no hay que tener en cuenta esa pareja de orbitales porque no existe y el profesor replica que sí existe, es un orbital aunque no haya en él electrones; es una energía disponible aunque no contribuya a la formación del enlace.

EJEMPLOS SUPLEMENTARIOS

Para finalizar esta sección, recojo una serie de ejemplos suplementarios de elementos que ya conocidos que cortarían –por exceso– el flujo de los casos principales. Sin embargo, son importantes y aparecerán en la discusión final, ya que ilustran la variedad de situaciones en las que aparecen los mismos conceptos.

Ejemplo suplementario 4.3-S1

ChemWiki UC Davis

ChemWiki. (nda). Overview of Valence Bond Theory. Recuperado 11 de octubre de 2015, a partir de

[http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Chemical Bonding/Valence Bond Theory/Overview of Valence Bond Theory](http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Overview_of_Valence_Bond_Theory)

Se trata de un texto electrónico de elaboración colectiva de la Universidad de California en Davis cuyo objetivo es sustituir al formato tradicional en papel. En la sección dedicada al modelo del enlace de valencia, se toma como ejemplo el pentafluoruro de fósforo, PF_5 , cuya valencia no se puede explicar utilizando los orbitales atómicos del fósforo. La solución propuesta es la hibridación de orbitales atómicos para formar unos nuevos –los orbitales híbridos– que den la valencia observada al átomo (y reproduzcan también la geometría molecular determinada experimentalmente).

En primer lugar, hay que destacar la que la hibridación se define así en el glosario de términos:

Hybridization is the idea that atomic orbitals fuse to form newly hybridized orbitals, which in turn, influences molecular geometry and bonding properties.

aunque más adelante, *después* de haber mostrado varios ejemplos prácticos, se indica que esta idea intuitiva puede demostrarse matemáticamente (“there is even mathematical proof to support this concept!”) y se desarrolla.

Volviendo al texto principal, la figura 4.3-34 apoya la aplicación de la

técnica al PF_5 (el énfasis es mío):

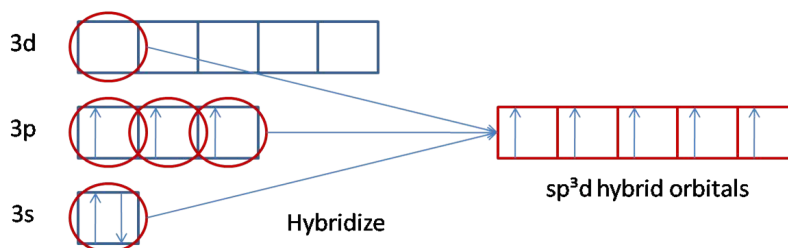


Figure1: Depiction of sp^3d hybridization.
Author: Tony Chhom

Fig. 4.3-34

Los orbitales apropiados al problema que hay que construir son cinco híbridos sp^3d , pues el fósforo tiene valencia 5 en este compuesto. Para hacerlo hay que partir de otros tantos orbitales atómicos por lo que no bastan el orbital 3s y los tres orbitales 3p que aparecen en la figura, pero (el énfasis es mío):

Note that since P is in period 3, it has d orbitals in the same energy level. Thus, 3d orbitals can be used to hybridize, even though electrons do not occupy it.
Now, P has five hybrid orbitals. Remember that P has five valence electrons. Electrons too are not lost or gained, so those electrons transfer over to the hybrid orbitals.

Es decir, se pueden emplear orbitales no ocupados (un 3d) y después de la hibridación los cinco orbitales de valencia se mudan a los nuevos orbitales (nótese que el sujeto del verbo *transfer over* son los electrones) no los químicos que hacen la hibridación.

Ejemplo suplementario 4.3-S2

UAMx: QuiOrg101x La Química Orgánica - Un mundo a tu alcance
Ernesto Brunet

BIENVENIDO A LA QUÍMICA ORGÁNICA

Sección 1.2 Constitución de los átomos. Vídeo “El lugar que ocupan los electrones: orbitales atómicos”

Tras mostrar una representación de un átomo en el que todas las partículas –protones, neutrones y electrones– se muestran como

esferas de diferentes tamaños y colores, con los electrones en órbitas circulares alrededor del núcleo, Brunet afirma (el énfasis añadido es mío):

Veremos ahora que los electrones están perfectamente organizados alrededor del núcleo, pero no se pueden ver tan fácilmente como en la imagen. La verdad es que según Heisenberg, y su principio de incertidumbre, es imposible conocer, al mismo, tiempo la posición y la velocidad de una partícula, como por ejemplo un electrón. Pero, no nos hace falta si conocemos las rutas aéreas por las que se mueven, y hay muchas. Estas rutas aéreas las denominamos orbitales y su contorno está definido en términos de probabilidad de encontrar al electrón, un 95%. *Los químicos, para facilitar su visualización, consideramos que los orbitales son como globos, de diferente forma y orientación, que contienen las zonas del espacio por donde se mueven los electrones.*

y pasa a la representación de la figura 4.3-35.

EL LUGAR QUE OCUPAN LOS ELECTRONES: ORBITALES

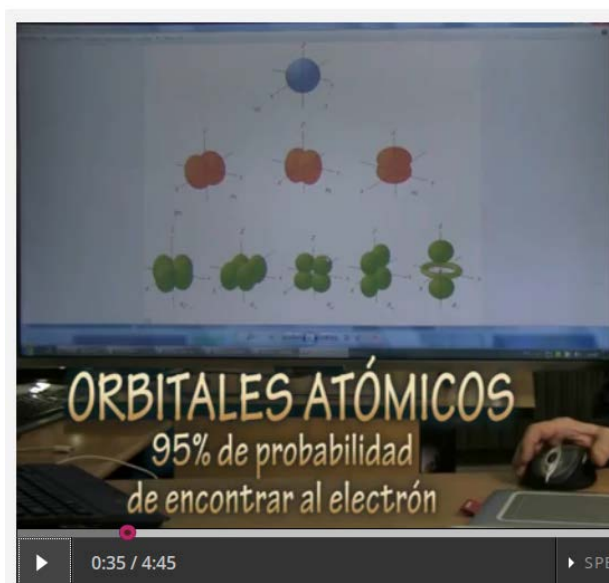


Fig. 4.3-35 imagen que sale mientras habla de los globos

Nótese la matización que hace al comparar los orbitales con globos como algo que hacen los químicos para facilitar la visualización; ya en un vídeo anterior de la misma sección (*¿De qué partes está formado un átomo?*, min. 2:32) había dicho (mi énfasis), tras mostrar brevemente la imagen de la densidad electrónica de un orbital *p*:

Sin embargo, la nube de electrones de un átomo es una estructura, aunque difusa, difícil de penetrar. Y a los químicos

nos gusta considerar, en definitiva, a los átomos como bolas sólidas, cuyo radio coincide con el de los electrones más externos, denominados electrones de valencia.

Mas adelante, introduce una analogía que ilustra en la pantalla con la fotografía de los estantes de una biblioteca:

Los electrones se sitúan alrededor del núcleo de una forma muy ordenada, como los libros en una biblioteca, en filas y estantes. ¡Ningún libro puede estar ocupando el lugar de otro! ¡Ningún libro puede tener la misma etiqueta identificativa que otro! Lo mismo les sucede a los electrones. Los electrones se sitúan en capas que se designan con un número. Éstas serían como las filas de estantes. Cuanto mayor es el número de una capa, más lejos se encuentra ésta del núcleo y más "estantes" (orbitales) tiene. Los orbitales ("estantes") se denominan con las letras "s", "p", "d" y "f". En el estante "s" caben dos electrones, en el "p" caben seis, en el "d" diez y en el "f" catorce.

Es una analogía equivalente a la del modelo d el acaja de bombones que presenté en la introducción.

Después, en las notas escritas que acompañan al vídeo se añade:

Los orbitales s son esféricos. En la capa 1 sólo hay orbitales s. En la capa 2 hay orbitales s y p. Estos últimos tienen una forma parecida al contorno de dos globos unidos por la boca de llenado.

La mención a los globos no es casual: el tema 2 del curso se abre con la sección titulada *Los enlaces determinan la geometría molecular*¹¹⁹, que consiste en una brevísima introducción al modelo VSEPR. En las notas que acompañan al vídeo de la sección se lee:

Los enlaces alrededor de un átomo, formados mediante compartición electrónica, están constituidos por pares de electrones. Estas parejas de electrones en una molécula ocupan lugares en el espacio definidos, al igual que los electrones en los átomos. Con ello se consigue la mínima repulsión entre los electrones. Lograr esta mínima repulsión condiciona la forma que adoptan las moléculas. Los pares de electrones se distribuyen alrededor del núcleo del átomo central como globos

119 Accesible en <https://courses.edx.org/courses/course-v1:UAMx+QuiOrg101x+3T2015/courseware/c4b4ee7e78ec4596bfdc2b2a5ff51573/91f68527b8ca4eaa8d5a4d1974e6dbcb/>

unidos por la boquilla de inflado:

¿Puedes entender ahora por qué las moléculas siguientes tienen forma diferente?

la pregunta está seguida de una figura con varias moléculas para las que se ofrecen varias representaciones gráficas (fig. 4.3-36):

Fig. 4.3-36: tres



representaciones de la molécula de amoníaco. De izquierda a derecha *Ball-and-stick*, Lewis y mediante globos

Aunque no se dice explícitamente, los globos representan a los orbitales del nitrógeno: tres híbridos sp^3 y un orbital atómico p , y en este último se han dibujado los dos electrones del par solitario que le queda al nitrógeno (sus otros tres electrones de valencia están formando enlaces, compartidos con otros tantos de los hidrógenos, ninguno de estos se muestra). Los globos reproducen de forma cualitativa la geometría conocida de la molécula.

Ejemplo suplementario 4.3-S3

Atomic Orbitals (Orenstein, nd) <https://youtu.be/9E3QaRxqXZc>

Los globos que cita y utiliza Brunet han formado parte de modelos analógicos desde hace tiempo¹²⁰, igual que los libros y estantes que también cita u otros objetos como las casas de Fortman (1993) o las hojas de papel dobladas de Specht y Raley (2014), por no hablar de

120 Baste señalar algunos artículos aparecidos en la revista más difundida de las que se dedican a la enseñanza de la química, *The Journal of Chemical Education*: Hoogenboom (1962), Niac (1978) o Roberts y Traynham (1976). Aún más allá va este vídeo <https://youtu.be/Kb0mxAMHnFE> en el que se simula con un buen número de globos la formación del eteno.

cosas más peregrinas como las avellanas en sus ramas (Niac y Florea, 1980).

Otro ejemplo de uso de estos modelos en los nuevos medios que van comiendo terreno al papel se extrae de un vídeo de *BrightStorm*, una compañía dedicada a producir vídeos de apoyo para la enseñanza secundaria que se están utilizando en una serie de institutos, principalmente de los Estados Unidos de América¹²¹.

Así es como utiliza los globos Kendal Orenstein, de *BrightStorm*:

This is what a p orbital looks like. This is one, even if there's two balloons this is one p orbital. The nucleus is kind of where the knots are and electrons can be found either here or here. [señalando consecutivamente a cada uno de los dos globos].



Fig. 4.3-37

más tarde, presenta un orbital *d*, con cuatro globos y vuelve a insistir que los electrones que lo ocupen se pueden mover por cualquiera de los cuatros.

121 Actualmente 700, según la propia compañía
<http://www.brightstorm.com/school-membership>

Ejemplo suplementario 4.3-S4

UPValenciaX: IQ101.2x El enlace químico y las interacciones moleculares

Unidad 1. Enlace químico y tipos (Introducción al enlace químico: transparencias disponibles en <https://drive.google.com/file/d/0B1knYOKPsVxxeERGT0lkQm5tU00/view?usp=sharing> vídeo <https://courses.edx.org/courses/UPValenciaX/IQ101.2x/2T2015/courseware/Unidad1/Unidad1Subsection1Sequential/> minuto 5:30)

Profesora: Isabel Morera Bertomeu

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

En la siguiente transparencia (fig. 4.3-38) se emplea el término no convencional “esfera electrónica”

INTRODUCCIÓN AL ENLACE QUÍMICO

¿Cómo se combinan los átomos para formar moléculas?

TIPO DE ENLACE: depende del tipo de átomos

UNIÓN ENTRE LOS ÁTOMOS: mediante **electrones de valencia**

Uno o más electrones de valencia del átomo se introducen en la esfera electrónica del otro

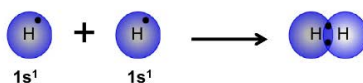


Fig. 4.3-38

para referirse a algo que, según el contexto y especialmente la propia imagen (muy parecida a otras que hemos visto) parecen ser orbitales. Sin embargo, los orbitales no se citan explícitamente en esta sección. De hecho, cuando vuelve a aparecer el término “esfera electrónica” usado de manera muy similar, la imagen asociada es más típica de las que suelen acompañar al modelo de Lewis (fig. 4.3-39)

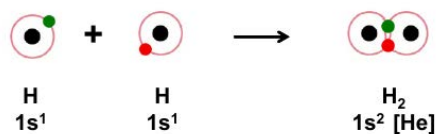


Fig. 4.3-39

Téngase en cuenta que en otro curso (*Introducción a la estructura de la materia*) ofrecido en la misma plataforma y que se presenta como previo a este (según indica su denominación IQ101.1x) se definen los orbitales como la zona por la que se pueden mover los electrones.

Ejemplo suplementario 4.3-S5

Catherine Drennan, and Elizabeth Vogel Taylor. 5.111 *Principles of Chemical Science, Fall 2008*. (Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare), <http://ocw.mit.edu/courses/chemistry/5-111-principles-of-chemical-science-fall-2008/> (Accessed 26 Feb, 2015). License: [Creative Commons BY-NC-SA](#) Lecture 15. Valence bond theory and hybridization 3:56 – 4:21

Se trata de una clase presencial del curso introductorio *Principles of Chemical Science*, que el Massachusetts Institute of Technology (MIT) pone en internet para el libre acceso del público. En la unidad 15, dedicada a la teoría del enlace de valencia y la hibridación se encuentra la siguiente imagen (fig. 4.3-40)

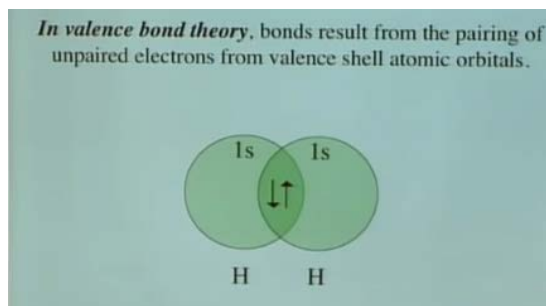


Fig. 4.3-40

a la que acompañan estas palabras:

So the idea behind valence bond theory is very easy to understand. Essentially what you have is bonds resulting from the pairing of unpaired electrons. So the simplest case we can think of is H_2 , where we have two unpaired electrons, each in a 1s orbital of a separate atom. And if we picture those two coming together, we form the H_2 molecule.

4.4 ANIMACIONES: ESTUDIOS DE CASO

La imaginación visual de los químicos¹²² junto con el carácter dinámico de los procesos microscópicos de la química confieren una especial importancia a las animaciones a la hora de explicar un proceso. No debe sorprender pues el intento de introducir imágenes animadas en la química, particularmente en la enseñanza (por ejemplo, Williamson, uno de los fundadores de la química estructural, intentó producir una versión animada de una figura con un cartón giratorio para explicar un mecanismo de reacción que había propuesto¹²³). Sin embargo, sólo los soportes más actuales, particularmente internet, han permitido que se generalice su uso.

Dotar a una explicación de carácter narrativo, algo fuera del alcance de las imágenes estáticas, se ve generalmente como algo positivo, incluso necesario en ciertas situaciones. Así, según dice Susan Sontag al hablar de las fotografías¹²⁴ (Sontag, 2011; p. 23): “functioning takes place in time, and must be explained in time. Only that which narrates can make us understand”.

Entre los científicos, podemos citar al químico Roald Hoffmann, que aparece en esta tesis con frecuencia por su interés en la visualidad de la ciencia y otras cuestiones filosóficas más generales. En uno de sus artículos para el público general (Hoffmann, 2014) bajo el subtítulo “Science depends on compelling narratives”, protesta porque los narratólogos tiendan a excluir de sus estudios a las producciones científicas (textos, clases), sobre todo por la ausencia

122 Rocke (2010, ch. 11)

123 Rocke (2010, fig. 1)

124 Concretamente, del funcionamiento de una factoria.

de agentes humanos o antropomorfos, a pesar de que él encuentra atributos narrativos en la ciencia:

Having read thousands of chemical papers and listened to hundreds of colleagues' lectures, I chafe against being ruled out of bounds. In the papers I read and write, I feel stories unfold before me. I react to them emotionally. I sense narrative devices in these articles and lectures, employed both spontaneously and purposefully. Let me try here to tease out some of the overlooked narrative attributes of science.

En los últimos tiempos, también en la enseñanza de las ciencias se ha ponderado la narratividad por diversos motivos, desde hacer la ciencia más significativa hasta aumentar la efectividad de las explicaciones (Fuchs, 2015; Avraamidou y Osborne, 2009; Norris, 2005).

Sin embargo, introducir la dimensión temporal en el uso de las imágenes, como sucede en los casos que voy a estudiar a continuación, sólo es una condición necesaria para la narratividad¹²⁵. En cualquier caso, considero su estudio importante, puesto que responden a la necesidad de hilar una serie de etapas que aparecen en algunos casos de la sección anterior, notablemente en la formación de enlaces híbridos (casos 4.4-1 a 4).

El último caso de todos los analizados en este capítulo (4.4-5) muestra la animación de los orbitales de dos moléculas que se van acercando calculados por métodos de la química cuántica computacional. Su interés especial está en el contraste con casi todos los ejemplos anteriores hasta que, al final, se produce una aproximación quizá inesperada a un lenguaje más clásico, el de los orbitales como contenedores.

Caso 4.4-1

Introduction to the Molecular Orbitals of Conjugated Alkenes

<https://youtu.be/r1LFkcKM6nA> Chem Survival Enterprises

¹²⁵ De hecho, desde la posición de algunos autores como Avraamidou y Osborne (2009) estas animaciones quedarían claramente excluidas, aunque no sucede lo mismo con los demás autores citados.

Un ejemplo especialmente sencillo, por los limitados medios técnicos que emplea es el vídeo *Introduction to the Molecular Orbitals of Conjugated Alkenes*, de Ron Davis, Jr. profesor asociado de la Universidad de Georgetown, que se deriva de sus notas para el laboratorio de Química orgánica.

Se trata de discutir los orbitales moleculares en los alquenos conjugados. Entre dos carbonos contiguos se forman enlaces σ y π , estos últimos por solapamiento de orbitales atómicos p (fig. 4.4-1). Sobre esto, Davis afirma que (el énfasis es mío):

The p bond forms when two adjacent p atomic orbitals are overlapping, so we've drawn p bonds in the past like this. We have two atoms or nuclei in gray and their two atomic p orbitals shown here in white, and they are aligned in such a way that *electrons can jump from one to the other essentially creating one larger molecular orbital in space through which they can move.*

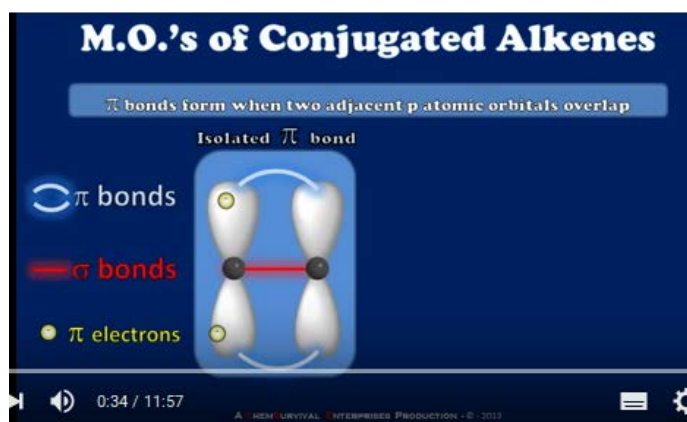


Fig. 4.4-1

Es decir, el enlace π se forma porque una pareja de electrones puede saltar entre los dos orbitales p adyacentes. Estos son algunos fotogramas de la secuencia animada (fig. 4.4-2) en la que las dos bolitas que representan a los dos electrones del enlace describen un circuito entre los lóbulos de los orbitales p vecinos. :

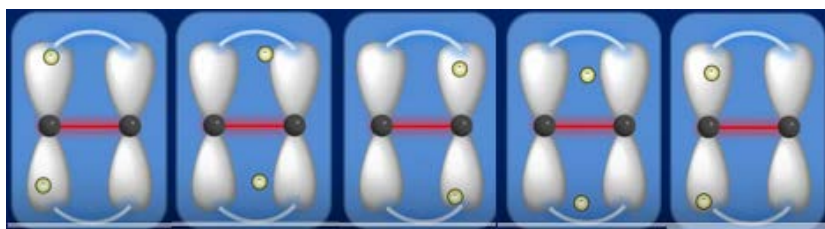


Fig. 4.4-2

Tal como dice el propio Davis (mi énfasis):

Now, I've shown the electrons as just doing little laps around one side or the other and *we both know that that's not true*, but this is a good way of conveying that there are two bonding electrons in motion within the space created by this overlap and that is in fact the consequence, the result of the p bond.

reconociendo que el movimiento cíclico de los electrones *no es real*, pero afirmando que la animación es una buena manera de transmitir la idea de que hay dos electrones enlazantes que se mueven en el volumen creado por la superposición de los orbitales p contiguos.

Caso 4.4-2

Pearson (n. d.) «AAEDKKK0.swf»

<http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/4974/5093961/emedial/ch10/AAEDKKK0.html>

Se trata de un ejemplo técnicamente algo más evolucionado y que sirve como paradigma de una amplia clase de animaciones en este campo. El ejemplo está alojado en la web que acompaña a un libro de texto de química general muy extendido: Tro (2007).

La animación¹²⁶ muestra la formación de una molécula de eteno ($H_2C=CH_2$) a partir de los átomos que la constituyen (por lo no es un mecanismo de síntesis de esa sustancia en la práctica). Incluyo aquí las cinco etapas principales (cuatro de las cuales destacan de forma natural, pues son inicio, final y dos etapas intermedias en las que la animación de detiene, teniendo que pulsarse el botón “next” para

¹²⁶ Disponible en

<http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/4974/5093961/emedial/ch10/AAEDKKK0.html> (acceso el 14 de abril de 2015).

que continúe).

En primer lugar aparecen los cuatro hidrógenos y los dos carbonos con los orbitales atómicos relevantes (Fig. 4.4-3):

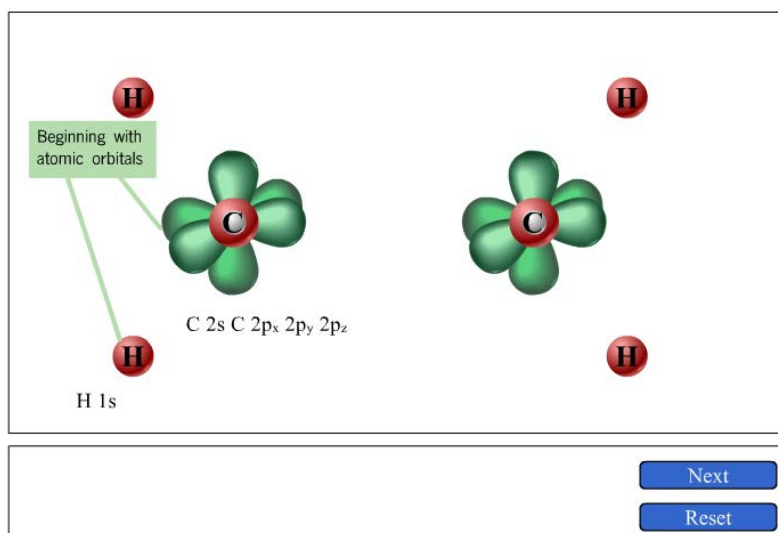


Fig. 4.4-3

A continuación los carbonos se aproximan y sus orbitales atómicos se transforman en híbridos con la geometría apropiada (Fig. 4.4-4):

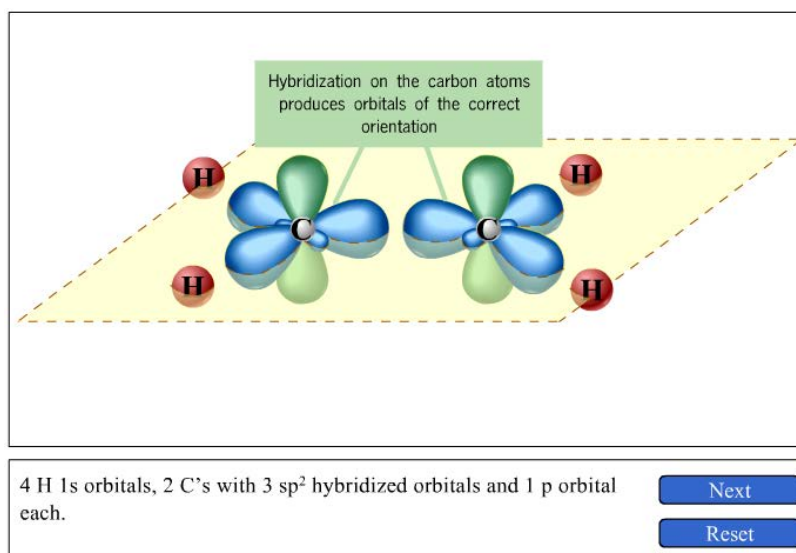


Fig. 4.4-4

La tercera etapa (Fig. 4.4-5) muestra la formación de cuatro enlaces C – H y un enlace σ entre los dos carbonos:

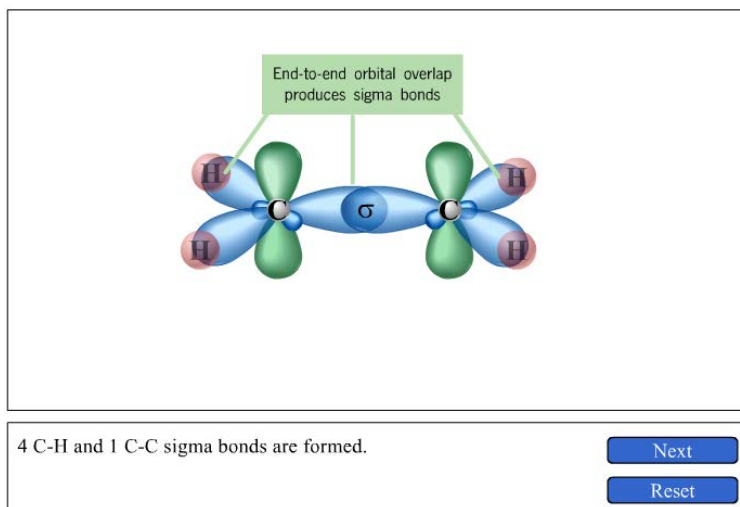


Fig. 4.4-5

En la cuarta etapa se muestra el inicio de la formación de un enlace π entre los orbitales p de los carbonos mediante la aparición de unas líneas a trazos que los unen: (Fig. 4.4-6):

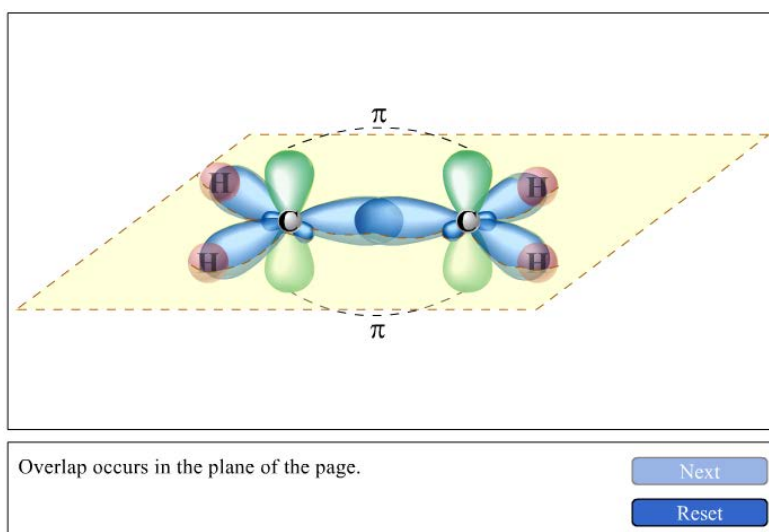


Fig. 4.4-6

y finalmente se alcanza el estado final con la formación completa del enlace C – C de tipo π , representado por una zona coloreada que une los lóbulos de los orbitales p .

La hibridación de orbitales en el marco del modelo del enlace de valencia se presenta en el texto de forma convencional pero, a pesar de ello, la sensación de que la hibridación es una parte del proceso de formación del enlace es prácticamente inevitable.

Caso 4.4-3

(McGraw-Hill, nd)

http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/animations/chang_7e_e_sp/bom5s2_6.swf (acceso el 1 de mayo de 2015)

Esta animación, también complementaria de un libro de texto de química general (Chang, 2001) es muy similar, aunque más cuidadosa a hora de presentar la hibridación. En este caso se comienza a partir del modelo VSEPR, que predice una geometría para la molécula que los orbitales sp^2 pueden reproducir.

A continuación se describe la formación del enlace entre los dos carbonos por solapamiento de los orbitales híbridos. Las imágenes son muy similares a las del caso anterior, con una excepción notable que puede verse en la figura 4.4-7.

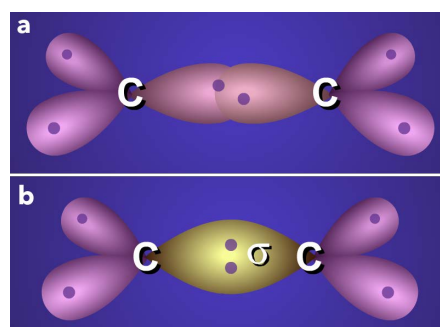


Fig. 4.4-7

En este caso, los lóbulos de los orbitales tienen en su interior un punto que simboliza la presencia de un electrón en su interior (usando el lenguaje del *modelo de la caja de bombones*). Los dos puntos del enlace σ nos devuelven al simbolismo propio del modelo de Lewis con el que se empezó (“two electrons are shared between the carbon nuclei”).

Un rasgo común a los casos 4.4-2 y 3 es que las imágenes que sirven de base a las animaciones son básicamente las mismas que las de los casos estáticos. Por ejemplo, en la figura 4.4-7a se aproximan dos orbitales híbridos sp^2 que en la 4.4-7b ya se han fusionado en un enlace σ y tanto las imágenes anteriores como las posteriores a la fusión son simplemente las estáticas de la sección anterior aunque en su caso en movimiento.

Hay numerosos ejemplos adicionales (muchos de ellos accesibles en YouTube, que también se ha convertido en una fuente importante para el estudio), pero son muy similares a los anteriores¹²⁷ o, cuando pueden tener elementos nuevos¹²⁸, no van acompañadas del contexto que permitiría interpretarlos con garantías.

Caso 4.4-4

UAMx: QuiOrg101x La Química Orgánica - Un mundo a tu alcance (Brunet, nd)

En el curso a distancia por internet UAMx: QuiOrg101x La Química Orgánica - Un mundo a tu alcance (ver el ejemplo suplementario 1 de la sección anterior) aparece una animación¹²⁹ que originalmente Brunet había desarrollado para sus *Lecciones de química orgánica – La química orgánica transparente*, web de apoyo a la materia de Química orgánica general correspondiente al 2º curso de licenciatura en los planes antiguos.

En el apartado 2.4 de QuiOrg101x, dedicado a las reacciones químicas, el gif animado aparece con un tamaño muy pequeño y sin citar explícitamente en el texto, al lado de la frase “Hay un momento en que los enlaces que se forman y rompen están a medio formar o romper. Finalmente se llega a los productos”.

Para poder analizarla como merece, pasaremos a su ubicación original, la lección 5ª del curso de química orgánica, dedicada a los derivados halogenados.

La animación muestra algunos de los orbitales implicados en la reacción de sustitución nucleófila del (R)-2-bromooctano con hidróxido sódico y aparece debajo de un esquema con tres etapas de

127 Por poner un sólo ejemplo al azar, <http://my.rsc.org/video/279>, alojada en una web de la Royal Society of Chemistry y que comparte muchos elementos con los ejemplos estáticos y con las animaciones que estudio aquí.

128 como las animaciones tridimensionales de Manuel Moreira Baptista (2013), que después fueron incorporadas a la enseñanza de la química en el Instituto de Química de la Universidad Estatal de Campinas: www.quimica3d.com

129 <https://courses.edx.org/courses/course-v1:UAMx+QuiOrg101x+3T2015/courseware/c4b4ee7e78ec4596bfdc2b2a5ff51573/c5b0ab4d078e4b5489f92a6763723394/> La animación original está en https://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/15/cinet.html

la reacción en la que las especies químicas aparecen representadas mediante fórmulas estructurales.

Bajo la animación, Brunet reproduce a mayor tamaño y con una extensa leyenda tres fotogramas (fig. 4.3-8), que corresponden a las tres etapas citadas en el párrafo anterior. Uno de los propósitos principales de la animación parece mostrar la geometría apropiada de aproximación del grupo OH^- proveniente del hidróxido sódico al bromooctano para que la colisión sea efectiva

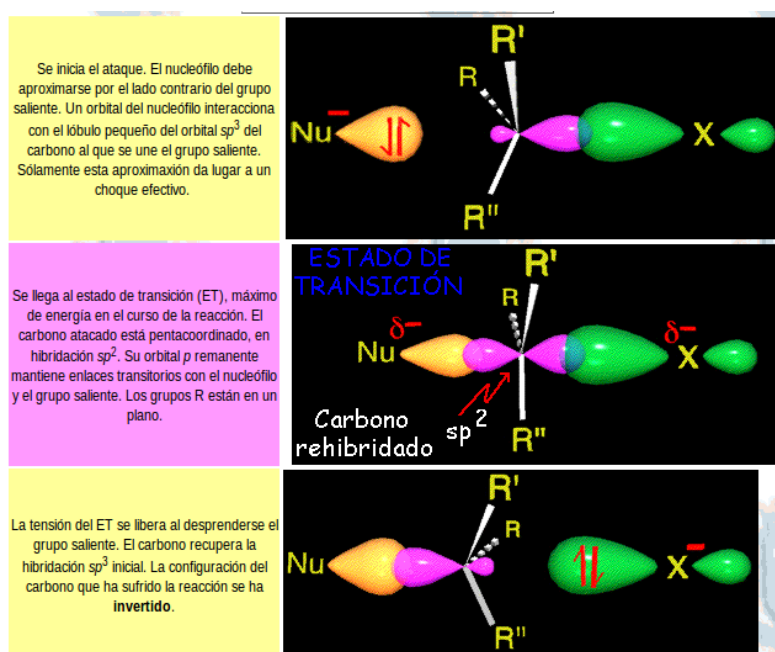


fig. 4.4-8

Sólo se muestran los orbitales directamente implicados en la reacción y dentro de uno de ellos –una vez más actuando como contenedor– un par de electrones representado por dos flechas (de sentidos opuestos para simbolizar los espines apareados).

En primer lugar (arriba), se ve un orbital del OH^- que se aproxima con la orientación adecuada a un orbital híbrido sp^3 del carbono central del bromooctano. A medida que se aproximan, el orbital híbrido se va modificando hasta quedar transformado en uno de tipo sp^2 en el estado de transición de la reacción. La leyenda dice “carbono rehibridado”. En la tercera etapa (abajo), el bromo se desprende de la asociación formada en el estado de transición llevándose dos electrones como los que trajo el OH^- y el carbono “recupera la hibridación sp^3 , aunque con el sentido invertido.

Los rasgos más distintivos son el tratamiento de los orbitales relevantes como contenedores y asimilar la hibridación –una operación matemática sobre los orbitales– con algo que les sucede, digamos *físicamente*. Las hibridaciones que se postulan son, en cada caso, las necesarias para reproducir la geometría representada por las fórmulas estructurales; la animación *no* se basa en cálculos detallados de química cuántica como los que parecen en el caso 5.

Caso 4.4-5

<http://www.jonathanpmiller.com/HOMO-LUMO.htm> (Miller, 2014)

Finalmente, la química computacional permite *calcular* numéricamente la dinámica de una reacción química. Por ejemplo, se puede partir de la densidad electrónica inicial de dos especies químicas aisladas y calcular lo que sucede cuando los dos sistemas se acercan. Presentar los resultados del cálculo en forma de animación es algo que ahora no presenta una especial dificultad. Se trataría de un tipo cualitativamente distinto de animación a las que hemos estudiado hasta ahora, pero resultan estar muchísimo menos extendidas que ellas.

Dos ejemplos de animaciones hechas a partir de cálculos de química computacional son (CMBI, nd), del *Centrum voor Moleculaire en Biomoleculaire Informatica* de la Radboud Universiteit de Nimega, y (Miller, 2014)¹³⁰.

Un aspecto curioso de una de esta última, que presenta una animación de una reacción de Diels – Alder (como el ejemplo 4.3-10) es que en el fotograma inicial, figura 4.4-9 *no* muestra el orbital desocupado LUMO de una de las moléculas que reaccionan, en contra de todos los demás ejemplos que hemos visto hasta ahora.

¹³⁰ accesibles en <http://www.jonathanpmiller.com/HOMO-LUMO.htm> y <http://wetcbe.cmbi.ru.nl/organic/da/da2.html>, respectivamente

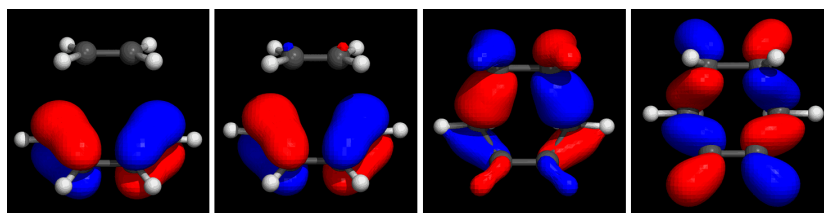


Fig. 4.4-9

Sin embargo, al discutir la reacción, sí se muestra ese orbital LUMO como una imagen estática de modo que se vea que tiene la simetría adecuada para interaccionar con el HOMO de la otra molécula..

4.5 CONCLUSIONES Y DISCUSIÓN

En esta sección haré un análisis limitado a los casos y ejemplos del ámbito educativo de los que se ocupa este capítulo. El análisis final del uso de los orbitales se hará al final del capítulo siguiente (dedicado a los casos de investigación) con el objetivo de tener la perspectiva más amplia posible.

4.5.1 Definición de los orbitales

El orbital se define elementalmente como una zona del espacio por la que se mueven los electrones o en la que es más probable encontrarlos. Esta definición es la que se emplea en los casos de bachillerato y de química general universitaria examinados¹³¹ (casos 1 – 4, ejemplos suplementarios 1 – 5 y otros que se citan, a modo de ejemplo, en la nota 23 de este capítulo). Se corresponde con lo que en el capítulo 3 denominé *orbital químico* siguiendo a algunos autores como Scerri (2000b, p. 52) que habla de *chemists' orbitals* o Labarca y Lombardi (2010).

En alguno de los casos anteriores (1 a 3, por ejemplo) se cita la función de onda e incluso (caso 2) se reproduce la ecuación estacionaria de Schrödinger antes de la definición. Sin embargo, es muy importante señalar que, tras la definición de orbital, las funciones de onda desaparecen completamente para ser sustituidas

¹³¹ es casi la única que hay en los textos de enseñanza secundaria y convive de forma pareja con la de función de onda en los niveles iniciales de universidad.

por sus representaciones gráficas¹³².

La definición propia de la mecánica cuántica (orbital como función de onda monoelectrónica) se utiliza en los casos 5 – 13. A diferencia de lo que ocurre en algunos de los ejemplos anteriores, la función de onda sí se emplea tras su introducción. Eso, como veremos, no significa en absoluto que los orbitales en estos casos sean idénticos a los orbitales de la mecánica cuántica entendidos como un tipo particular de función de onda. Veremos en los apartados siguientes, y aún con más claridad en el capítulo 5, que tras los cálculos viene casi siempre la interpretación cualitativa en la que los orbitales pierden muchas de sus características originales, adoptando un carácter *químico* peculiar.

4.5.2 Uso de los orbitales como contenedores de electrones

Aún más importante que la definición es el uso del término “orbital”.

En los casos y ejemplos en los que se emplea la definición elemental de orbital (con la excepción del caso 4), se afirma que los orbitales son zonas del espacio por las que se pueden mover los electrones llegando el ejemplo suplementario 1 a comparar a los electrones con aviones cuyas trayectorias exactas no pueden conocerse a causa de la indeterminación cuántica, aunque sí “las rutas por las que se mueven”, es decir, los orbitales. Tal como se discute en el capítulo 3, se trata de una asimilación de los conceptos cuánticos –inescapables desde finales de los años 1920– a la química. En la *Folk Molecular Theory*, estas adaptaciones son mínimas, en el sentido de desviarse de los conceptos clásicos de la química sólo lo imprescindible: así por ejemplo de las *órbitas* se pasa a los *orbitales*¹³³, es más, a unos orbitales que no tienen todas las características de las funciones de onda cuánticas.

En todos los casos y ejemplos analizados¹³⁴ (y lo mismo sucederá cuando se estudie en el capítulo 5 la literatura de investigación), se dice repetidamente que los orbitales están *ocupados* (por uno o dos

132 Algo que ocurre *mutatis mutandis* también con mucha frecuencia en cursos más avanzados.

133 Cuyo nombre no es, por supuesto, inocente.

134 No es muy arriesgado aventurar que, más allá de mis ejemplos, el uso es ubicuo.

electrones, o bien vacíos (caso este que merecerá una mención separada más adelante). Este lenguaje aparece ligado a figuras que *muestran* esa ocupación mediante representaciones gráficas de los electrones en forma de puntos o flechas (si el espín es relevante) contenidas en representaciones estilizadas de los orbitales, generalmente derivadas de los orbitales atómicos *s* y *p*¹³⁵ o aún más simbólicas, como las cajas rectangulares o, incluso, las líneas horizontales de los diagramas de orbitales.

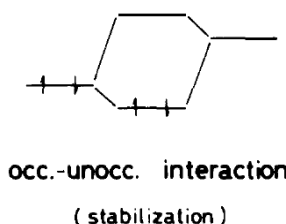


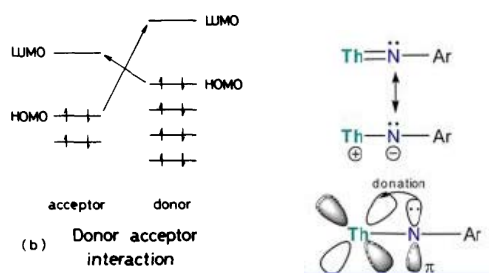
Fig. 4.5.2-1 (Fukui 1982, 2)

Este lenguaje visual, con cajas vacías para los orbitales no ocupados, apareció muy poco después que la propia mecánica cuántica, concretamente en un artículo de Lennard – Jones (1929, p. 672) y desde entonces no ha dejado de usarse. Por ejemplo, en el célebre libro de texto “Structure and Mechanism in Organic Chemistry” de C. K. Ingold (1953, p. 15) se puede leer:

Single-electron wave functions, such as describe the states of the hydrogen atom, are called *orbitals*. It is convenient to think of the orbitals, occupied or not, as pre-existing, and as mapping out the space about a nucleus, much as one formerly thought of Bohr's orbits.

También es muy común leer que los electrones *pasan* o *fluyen* de un orbital a otro, lo que se indica mediante una flecha. Este hecho refuerza el concepto de orbitales como contenedores de electrones, a veces de forma extraordinariamente explícita, como cuando se habla de los orbitales como *fuentes* y *sumideros* de electrones (como muy notablemente en mi caso 6)

¹³⁵ En los tratamientos elementales es común usar una figura circular para representar a un orbital genérico. En investigación, veremos que lo más corriente, cuando no se trata de funciones de onda calculadas, es encontrarse con la figura estilizada de un orbital *p*.



Izquierda (Fukui 1982, 3b) Derecha (Bell, 2015, 3c)

Se podría argüir que, por ejemplo, el uso de los términos “ocupación” o “flujo” es irrelevante, o que los modelos pedagógicos que contienen analogías para electrones en los orbitales como bombones en cajas (Liguori, 2014), libros en estanterías de una biblioteca (Brunet, 2015) o habitantes de pisos en bloques de viviendas (Morcillo, 1998) no son más que ayudas transitorias, propias del entorno educativo, casos extremos de *transposición didáctica*¹³⁶. Sin embargo, lo cierto es que comparten bastantes características con el uso consciente que se hace en la enseñanza universitaria avanzada de la química, incluso después de haber introducido los correspondientes modelos matemáticos y, como se verá en el próximo capítulo, también en la literatura de investigación.

Para dejar el último punto aún más claro, volveré ahora a un ejemplo muy revelador (parte del caso 13 en este capítulo), el uso que hace el profesor J. Michael McBride (2008)¹³⁷ de los diagramas de orbitales de dos moléculas para estudiar su reactividad. En las imágenes, los orbitales son simbolizados por líneas horizontales y los electrones por puntos (fig. 4.3-33). Desde el minuto 16:45 toda la discusión se apoya en el movimiento de estos puntos entre distintas líneas horizontales (algunas de las cuales se crean a partir de otras preexistentes) simbolizando la creación de nuevos orbitales a partir de los de las moléculas aisladas y el flujo de electrones entre orbitales.

Este claro empleo de los orbitales como contenedores se ve muy

¹³⁶ Véanse Chevallard (1997) y Mendoza (2005), por ejemplo.

¹³⁷ Los fragmentos a los que me refiero ahora pertenecen a la unidad 15 de su curso introductorio de Química orgánica en la Universidad de Yale y están en <http://oyc.yale.edu/chemistry/chem-125a/lecture-15> (que contiene la clase filmada en vídeo y la transcripción).

reforzado por algo que no puede dejar de resultar curioso si se piensa en las funciones de onda de la mecánica cuántica, el recurso a los orbitales vacíos. En varios momentos McBride apunta a la línea que representa el LUMO de una molécula, su orbital *desocupado* de más baja energía. En las condiciones apropiadas (de energía, grado de solapamiento y simetría), ese orbital *vacío* se *combina* con el HOMO (orbital ocupado de más alta energía) de otra molécula para formar así un nuevo orbital enlazante al que se transfieren los electrones del HOMO: se ha producido una reacción química.

McBride no sólo emplea (y representa gráficamente, como, muy probablemente, todos los químicos) el término *orbital vacío* o *desocupado*, sino que habla explícitamente de ellos al menos dos veces: la primera cuando al discutir la resonancia en el minuto 21 afirma “We're happy to use a vacant orbital” para construir una función de onda y después, hacia el minuto 31, cuando McBride pregunta a un alumno que si se debe tener cuenta el orbital vacío al que está señalando en el diagrama que aparece en la pantalla. El alumno dice¹³⁸ que no, porque el orbital no existe y McBride replica que sí, que es un orbital. Entonces, el alumno insiste, señalando que no hay electrones, a lo que, finalmente, el profesor contesta que no los hay con esa energía, que está disponible aunque nadie ha dispuesto de ella.

En el caso 6, vemos como otro profesor universitario de química orgánica, Jeffrey S. Moore, dice algo equivalente de forma rotunda: “en química orgánica, las reacciones se pueden explicar mediante la interacción de un orbital lleno y uno vacío” a la vez que su pantalla está llena de representaciones estilizadas de orbitales que contienen puntos simbolizando a los electrones y flechas que indican su flujo.

Sin embargo, la noción de que un orbital vacío pueda interaccionar con uno ocupado es problemática en mecánica cuántica. Por ejemplo, ¿qué significado puede tener la función de onda de un electrón que no está, que no existe?

Aunque se trate de un caso aislado, es muy significativo que el único ejemplo negativo sea el una de las animaciones técnicamente más avanzadas que estudio aquí (caso 4.4-5), ya que proviene de un cálculo de química computacional y no de una aproximación cualitativa. En esta animación no aparece inicialmente el LUMO de

138 El intercambio original está transcrito a continuación de la figura 4.3-33.

una de las moléculas que van a interaccionar (fig. 4.4-9): a medida que las moléculas se acercan, la densidad electrónica aumenta desde un valor inicial nulo en la zona donde se ubicaría dicho orbital desocupado. No menos significativo es que cuando se quiere interpretar cualitativamente la reacción sí se incluya una imagen estática del LUMO que permita comprobar si se cumplen los requerimientos de simetría en el solapamiento HOMO – LUMO para la interacción (justo como en el caso 4.3-7 y los ejemplos suplementarios 4.3S-6a y 4.3S-6b).

Más en general, sean lo que sean¹³⁹, las funciones de onda –y como funciones de onda nacieron los orbitales– no son objetos físicos que puedan tener electrones localizados *en su interior*: los electrones tienen propiedades ondulatorias, que los hacen capaces de interferir y difractarse. Y todos esto sin llegar a invocar la postura *ortodoxa* de la teoría cuántica de campos (una teoría que contiene a la mecánica cuántica) según la cual los electrones son su función de onda o, con más propiedad, son epifenómenos de un campo cuántico.

Todo apunta, pues, a que en química, el uso de los orbitales como contenedores de electrones es generalizado¹⁴⁰ y ocupa un lugar muy importante en el lenguaje verbal y visual –que según acabamos de ver se complementan y refuerzan– de los químicos cuando enseñan, investigan y, probablemente, cuando discuten entre ellos y hasta cuando piensan.

Hay que señalar que este uso generalizado de los orbitales como contenedores no es, por sí mismo, un *error conceptual* de los químicos que lo hacen. Basta repasar los casos de Atkins (5) Moore (6) o McBride (13), que dan muestras de emplearlo deliberadamente *después* de hacer un tratamiento cuántico ortodoxo. Más adelante, discutiré el caso de McBride, que es el más explícito, al tratar en el apartado 5.5.5 de la *conexión con el lenguaje químico*, un fenómeno muy relacionado con su uso consciente de la *Folk Molecular Theory* de la que se ocupa el capítulo 3.

¹³⁹ Lo que constituye un asunto controvertido que traté brevemente en el apartado 2.3.1.

¹⁴⁰ Excepto quizá en la química computacional o en la cuántica aunque, tal como mostraré más adelante, incluso en artículos de investigación es común que los resultados brutos de los cálculos cuánticos se intenten interpretar *químicamente* (ver cap. 3). Nótese además que este concepto también se usa, por ejemplo, en física del estado sólido al estudiar la conductividad eléctrica.

Sin embargo, un número importante de autores¹⁴¹ ha señalado la necesidad de considerar con atención los métodos cualitativos y basados en imágenes que se emplean en la enseñanza elemental de la química, donde, además de faltar la conexión *efectiva*¹⁴² con la mecánica cuántica, no está siempre garantizada la debida cautela en el uso de los modelos¹⁴³. Como dicen Chamizo y Garritz (2014):

From the point of view of teaching, the elementary, qualitative, and pictorial coverage of quantum chemical concepts is approached with reservation or with strong opposition by many chemical educators (Bent 1984; Gillespie 1991; Hawkes 1992)

A los que habría que añadir a otros autores, como Tsaparlis y Papaphotis (2002), con motivos más pedagógicos que químicos.

Uno de los objetivos de esta tesis, establecidos en la introducción, es favorecer el uso *consciente* de los modelos, haciendo aflorar el significado efectivo y las implicaciones de los elementos que se revelan en el uso de las imágenes de los orbitales.

4.5.3 Uso de los orbitales en interacción: El enlace

Después de la definición, los orbitales suelen reaparecer a la hora de estudiar las configuraciones electrónicas (que yo no voy a considerar aquí) o el enlace químico. En los cursos introductorios, el primer tratamiento del enlace covalente se hace mediante el modelo clásico de Lewis, que implica la compartición de pares de electrones de valencia.

Tras el modelo de Lewis suele presentarse un modelo *cuántico* visual en el que la idea básica es que la formación de enlaces se debe al

141 Notablemente Autschbach (2012) desde el punto de vista de la química.

142 Porque a menudo la mecánica cuántica, particularmente la ecuación de Schrödinger, se invoca, por ejemplo escribiéndola, como garante de la introducción de los orbitales en la química pero después, por razones obvias, no se utiliza. Para dos tratamientos casi puramente visuales ver

<http://www.smallscalechemistry.colostate.edu/PowerfulPictures/index.html>

y especialmente curioso es el del capítulo *Pictorial Molecular Orbital Theory* de la ChemWiki de la Universidad de California en Davis

(http://chemwiki.ucdavis.edu/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/Pictorial_Molecular_Orbital_Theory) que ya desde el título declara su aproximación al tema.

143 Que, por contra, queda muy clara en el caso 4.3-6, donde McBride enuncia claramente la diferencia entre los modelos podrían denominarse *cuántico*, *computacional* y *químico*, tal como discutiré más adelante.

solapamiento de orbitales atómicos, que se traduce gráficamente en que se superponen las imágenes de dos orbitales y se modifican en mayor o menor medida para formar un nuevo orbital que es ya de la nueva molécula¹⁴⁴ formada.

A menudo el nuevo orbital está representado simplemente por las imágenes de los dos orbitales atómicos superpuestas sin más modificaciones. Cuando se indica en la imagen el contenido de los orbitales, lo que es muy corriente, el enlace se muestra gráficamente como un par de puntos o flechas (de sentidos opuestos) confinados a la intersección de los orbitales atómicos de partida: esta es la mejor manera visual de comunicar que el enlace se entiende como debido a un par de electrones localizados.

En este modelo visual del enlace, la forma del nuevo orbital no es importante; basta indicar simbólicamente que se ha producido un enlace. El caso de los orbitales p que se solapan para formar enlaces π es una muestra clara: muchas veces el solapamiento se representa con una línea que une los lóbulos de los orbitales atómicos (ver los ejemplos suplementarios 4.3S-6 y 7, las animaciones 4.4-1 y 2, etc.).

Otro rasgo muy llamativo sobre el que insistiré más adelante es que a menudo se intenta mantener la continuidad con el modelo (semi)clásico de Lewis. Esto resulta visualmente evidente, por ejemplo, en el caso 1 sin más que comparar las figuras 4.3-3 a 4.3-5. En la figura 4.3-6, correspondiente a una sección posterior del libro, se puede ver además en funcionamiento el modelo del orbital como contenedor de electrones, pues en la zona de solapamiento se han dibujado dos puntos que representan a los dos electrones que participan en el enlace y lo hacen localizado, lo que resalta aún más la proximidad al modelo de Lewis.

Lo mismo sucede en los casos 5.3-3 y 5.3-4 (y los ejemplos suplementarios 5.3S-3 y 5.3S-4), aunque estos ya incorporan desde el principio puntos o flechas dentro de los orbitales para simbolizar los electrones. Aún más llamativo es el caso 5, correspondiente a un libro de química física¹⁴⁵ puesto que, tras un tratamiento formal y matemático sustancialmente de acuerdo con la mecánica cuántica, se inserta la figura 4.3-18 que es esencialmente igual que las que

144 Se suele poner este ejemplo, pero podría ser un cristal, etc.

145 Mientras los otros eran químicas generales de 2º de Bachillerato o primer curso de universidad.

ilustraban los casos anteriores¹⁴⁶.

Una visión similar del enlace se encuentra en tratamientos más avanzados, como los ejemplos suplementarios 5.3S-6 y 5.3S-7, que también tienen en cuenta que al valorar el solapamiento hay que considerar las fases de los lóbulos de los orbitales que se superponen. Las dos posibles fases o signos de la función de onda se indican generalmente con los símbolos “+” y “-” o con dos colores. Es llamativo que lo que comenzó como un cálculo cuántico (las integrales de superposición de la sección 3.3) se transforma ahora en una simple regla muy fácil de enunciar (“matching colors”; ver los ejemplos suplementarios 5.3S-6a y b) que se puede seguir sin saber nada de su origen (u olvidándolo).

En cuanto a las animaciones, 4.4-1 es la menos avanzada técnicamente al sugerir el solapamiento mediante una línea estática que une a los lóbulos vecinos de dos orbitales atómicos p mientras muestra a los electrones saltando de uno a otro. Las animaciones 4.4-2, 3 y 4 tratan el enlace por solapamiento esencialmente de la misma manera que las imágenes estáticas¹⁴⁷.

Finalmente, la animación 4.4-5 es la única en la que no hay solapamiento de orbitales. Es decir, no hay imágenes de orbitales que se aproximen y se superpongan, sino cambios en la densidad electrónica según se aproximan las moléculas. A diferencia de las demás no se corresponde con un modelo básicamente visual del enlace, sino que es la representación gráfica de un cálculo matemático basado en una aproximación concreta y detallada a un problema cuántico.

En los cursos de química general, el siguiente paso obedece a que este modelo visual de enlace por solapamiento de orbitales atómicos tiene una fuerte limitación, pues no puede reproducir la geometría de moléculas tan sencillas como el metano o el amoníaco. La solución está en extender el modelo con un nuevo tipo de orbitales, los *híbridos*.

¹⁴⁶ Y no es el último caso en el libro de regreso a los modelos cualitativos después de haber introducido los cuánticos y cualitativos.

¹⁴⁷ Lo que probablemente se debe a que han sido construidas a base de una sucesión de imágenes estáticas y no de un cálculo como la 4.4-5.

4.5.4 Uso de los orbitales híbridos

Originalmente, los orbitales híbridos se introdujeron como derivados matemáticos de los atómicos, de los que se obtienen por combinación lineal¹⁴⁸. Eligiendo con tino los orbitales de partida y los coeficientes de la combinación se pueden obtener orbitales híbridos con las geometrías apropiadas.

El caso 4.3-1 los introduce más o menos canónicamente diciendo que un orbital híbrido es combinación lineal (no pone ejemplos matemáticos que lo aclaren, luego no es funcional) de otros orbitales atómicos, pero después el lenguaje se vuelve ambiguo. Así, afirman que la geometría molecular depende de “la hibridación que presente el átomo central” cuando la hibridación estrictamente no es una propiedad de los átomos, sino algo que hacen los químicos. “el átomo de berilio hibrida un orbital *s* y un orbital *p*”

El caso 2 los introduce sin decir explícitamente, pero el lenguaje parece claro: una propiedad de los átomos. En la figura (10) aparece un signo “+” no conectado con el texto. Lo cierto es que tal como los ha definido (o más en general en el modelo visual descrito en el apartado anterior), no se pueden sumar los orbitales, puesto que son zonas del espacio.

El ejemplo suplementario 4.3S-1 comienza tratando a la hibridación como un proceso físico y a los orbitales híbridos como objetos con total claridad pues “atomic orbitals fuse to form newly hybridized orbitals, which in turn, influences molecular geometry and bonding properties.” y al formarse, “electrons transfer over to the hybrid orbitals”. Se afirma sobre la construcción de orbitales híbridos sp^3d : “3d orbitals can be used to hybridize, even though electrons do not occupy it”, lo que implica conferir existencia a un orbital vacío. Sólo después de este tratamiento intuitivo introduce y desarrolla el texto un tratamiento matemático convencional donde los orbitales híbridos se fabrican por combinación lineal de orbitales atómicos.

De manera similar, en el resto de los casos y ejemplos en los que aparecen, los orbitales híbridos aparecen transformados en objetos físicos y no como las construcciones matemáticas que son. En los tratamientos más elementales esto se hace sin discusión, a través

148 Aprovechando la libertad que hay en mecánica cuántica para elegir bases en el espacio lineal de las funciones de onda (siempre que se cumplan ciertas condiciones formales).

del lenguaje y la imagen (las animaciones especialmente), como he señalado al estudiar los casos y ejemplos particulares y recordado en los párrafos anteriores.

Una vez más, McBride (caso 4.3-13) es un caso peculiar; tras una introducción matemática con un fuerte apoyo visual (pues va mostrando en la pantalla la representación gráfica de los orbitales híbridos calculados) los reifica haciéndolos resultado de interacciones físicas debidas a los campos eléctricos atómicos.

En cualquier caso, el uso los orbitales híbridos como objetos es algo generalizado, independientemente de que haya o no un previo tratamiento matemático o de que se haga de forma deliberada o se presenten desde el principio como resultado de la interacción física entre orbitales atómicos. Esto es algo que queda *muy* claro en las animaciones 4.4-2, 3 y 4, que transmiten claramente la impresión de que la hibridación es un proceso físico, lo que se refuerza al unirse al lenguaje que he citado en el que son los átomos y no los químicos los actores que intervienen la hibridación.

Una vez más, como al final del apartado 4.5.2 (dedicado a los orbitales como contenedores) podemos decir que este modelo visual del enlace enriquecido con los orbitales híbridos no constituye por sí mismo un error conceptual, sino que es una parte del arsenal de los químicos distinta de la mecánica cuántica por más que esté relacionada con ella¹⁴⁹ (más detalles en el capítulo 3 y en el siguiente apartado).

4.5.5. Conexión con el lenguaje químico

Muchas de las asuntos de los que hemos tratado al estudiar los casos en este capítulo se reducen a un fenómeno fácil de interpretar después de haber estudiado la *Folk Molecular Theory* en el capítulo anterior.

Los átomos tuvieron un papel crucial en el desarrollo de la química estructural clásica desde sus inicios a mediados del siglo XIX y

149 Aunque hay quienes, como Grushow (2011), están contra el uso de los orbitales híbridos en la enseñanza. Sus conclusiones, sin embargo, han sido atacadas por un buen número de autores como Hiberty, Shaik y Volatron (2012), Tro (2012) o Truhlar (2012).

cuando a finales de siglo se descubrió el electrón, no pasó mucho tiempo antes de que se emplease en los intentos de fundamentar las tendencias químicas de la tabla periódica en la estructura atómica¹⁵⁰. Antes del nacimiento de la mecánica cuántica en la segunda mitad de los años 1920, pioneros como G. N. Lewis, pero también Langmuir, Sidgwick, Lowry, Lapworth, Robinson y, desde luego, Bohr ya estudiaban la teoría electrónica de la valencia (Nye, 2001).

Así, cuando la recién nacida mecánica cuántica se empezó a aplicar a problemas químicos¹⁵¹ como la formación de moléculas, la química –incluso la química teórica– era ya una disciplina fecunda y plenamente establecida, con una ingente cantidad de datos sobre propiedades y reacciones.

No se puede decir que desde entonces las relaciones entre la química y la mecánica cuántica hayan sido homogéneas pues, para empezar, la propia química es muy heterogénea¹⁵², pero una de las vías por las que ha avanzado es la asimilación –y no simple aplicación– de la mecánica cuántica sin perder su individualidad gracias al trabajo de muchos¹⁵³, entre quienes cabe destacar a Pauling y Coulson, quien afirmaba que la teoría de la valencia en los inicios de su época cuántica:

was necessarily concerned with identifying the electronic nature of the bond, and in escaping from the thought-forms of the physicist... so that the *chemical notions* of directional bonding and localization could be developed

Coulson (1970, p. 259) [El énfasis es mío]

En un buen número de ejemplos de este capítulo (enseñanza) y el siguiente (investigación) se observa un fenómeno similar: un tratamiento al que se puede calificar de más formal seguido por una interpretación más cualitativa, una *conexión con el lenguaje químico*¹⁵⁴.

150 El famoso modelo de 1903 debido a J. J. Thomson ni siquiera fue el primero

151 Por supuesto, la clasificación es arbitraria.

152 Basta pensar en el contraste entre la química orgánica de síntesis y la química computacional o el modelado molecular (aunque hay puentes que se verán en funcionamiento al analizar casos de la literatura de investigación en el capítulo siguiente).

153 Ver Gavroglu y Simões (2012), Simões y Gravoglu (2008) o Gravoglu (2001).

154 Ver Laszlo (2013): *Towards Teaching Chemistry as a Language*

Uno de las vías más sencillas y ubicuas de esa conexión se da cuando una representación de origen cuántico se acompaña con una de la química estructural clásica¹⁵⁵ con la probable intención de prestarle su *visualizabilidad* (un concepto de importancia capital en química al menos desde el siglo XIX).

Así sucede por ejemplo en el caso 4.3-1 con la secuencia de figuras 4.3-3 a 4.3-5 en la que los orbitales se apoyan en un diagrama al que podríamos llamar de Lewis – Bohr o en la 4.3-7, donde aparecen mano a mano una representación de los enlaces híbridos del amoniaco según el modelo del enlace de valencia y una fórmula estructural tridimensional que además tiene superpuesto un modelo molecular de barras y esferas (*ball-and-stick*). Esto se repite en diversas figuras de los casos 2, 3, 4 y 5¹⁵⁶ y si bien a veces las figuras no son contiguas, tienen el rasgo común es que las “cuánticas” han sido construidas para que se asemejen lo máximo posible a las clásicas, que aparecen algo antes¹⁵⁷.

Pasando al caso de la hibridación, del que ya hablé en el apartado anterior, voy a profundizar algo más en el caso 4.3-5, que es un texto universitario de química física (Atkins, 1998). Tras introducir los orbitales sustancialmente de acuerdo con la mecánica cuántica, el lenguaje y las imágenes se transforman cuando llega el momento de emplear los orbitales híbridos¹⁵⁸.

Por ejemplo, Atkins ilustra una expresión matemática de orbitales híbridos en el metano con una figura de ondas que interfieren (las funciones de onda que se combinan para lograr el orbital híbrido) y al final incluye la imagen un tetraedro (fig. 4.3-19) con parejas de electrones localizados (con espín y simbolizados así: $\uparrow\downarrow$) más una representación estructural clásica de la molécula en la misma figura.

Tras la hibridación, paso al caso 4.3-6, de un curso de química orgánica, en el que el profesor quiere “conectar el lenguaje de los

155 En realidad basta que se suponga más intuitiva o visualizable, puede ser también por ejemplo una estructura de Lewis, una imagen derivada del modelo atómico de Bohr, etc.

156 Figuras: 4.3-11, 4.3-16, 4.3-19, donde ambos tipos de representación pueden verse simultáneamente, sin cambiar de página.

157 Es el caso de las parejas 4.3-12 + 4.3-13 y 4.3-14 + 4.3-15.

158 Aunque a la vez Atkins no se olvida del origen matemático de la hibridación pues, por ejemplo, se puede leer “Other hybridization schemes... are often invoked to be consistent with other molecular geometries”

orbitales frontera con los flujos de electrones de la química clásica” ¿por qué hacerlo si la mecánica cuántica es la teoría *de más alto nivel*¹⁵⁹? Al seguir el curso no es difícil adivinar que el motivo implícito es que se trata de un curso de química, con sus propios métodos y objetivos diferentes a los de la mecánica cuántica.

Si pasamos ahora a tratamientos menos clásicos, los propios de la química computacional (casos 4.3-8 y 9, ya descritos en detalle), llama la atención que después de que un cálculo estándar produzca orbitales deslocalizados –y por tanto casi imposibles de interpretar intuitivamente– se cambia de base para obtener otros que den los mismos observables, pero sean localizados y por tanto visualizables. Los autores dejan bien claro que los electrones no pertenecen en rigor a ningún átomo, pero aun así buscan la correspondencia con las estructuras de Lewis. Esto es, probablemente¹⁶⁰ un reconocimiento al objetivo de estos libros de texto de *química*, aunque sea computacional. Si el objetivo fundamental de los químicos fuera el conocimiento puro de las moléculas, quizá cualquier base de funciones de onda podría ser adecuada (todas las que son válidas conducen a los mismos observables), pero en química, la *intervención* es uno de los objetivos principales, así que los químicos necesitan tener una interpretación estructural, (semi)clásica, con enlaces bien definidos, de modo que (y esto es sólo un ejemplo) se pueda planificar su *ataque* en el laboratorio¹⁶¹ para obtener nuevos productos...

En la misma dirección está otro rasgo que ya mencioné de la animación 4.4-5, procedente también de un cálculo de química computacional, que renuncia a tratar a los orbitales como contenedores (en la animación no aparecen los orbitales vacíos) justo hasta que llega el momento de hacer una interpretación química, para la que sí recurre al orbital vacío.

De manera similar los químicos no se quieren deshacer de sus orbitales híbridos con sus parejas de electrones localizados en los

159 No quiero entrar aquí en el áspero debate sobre la reducibilidad de la química a la física cuántica; baste decir que es una percepción bastante extendida.

160 Es una hipótesis razonable que se verá apoyada por el análisis de casos de investigación en el capítulo siguiente.

161 Hay un ejemplo en el caso 4.3-13 en el que McBride, que está hablando de la reactividad de dos moléculas A y B, dice: “But you're not just talking about two molecules, you're talking about two flasks” y de las funciones de onda atómica se pasa con toda soltura a las llamas y los radicales libres.

enlaces ni de la resonancia¹⁶², por más que sean *mecánico-cuánticamente* dudosos.

Esos son los motivos que permiten la existencia de una empresa¹⁶³ que diseña y vende software que utiliza “A CHEMISTS’ BASIS SET” (sus mayúsculas) capaz de

optimally expressing numerical solutions of the quantum mechanical Schrödinger equation in the chemically intuitive language of Lewis-like bonding patterns and associated resonance-type 'donor-acceptor' interactions.

¡“Una base [de funciones de onda propia] de químicos”! Supongo que por contraposición a las de los físicos...

Entre mis ejemplos hay dos casos en los que los profesores hablan explícitamente de cosas similares. Ernesto Brunet (ejemplo suplementario 4.3S-2) dice al menos dos veces “los químicos consideramos” y “para los químicos” cuando introduce alguna imagen intuitiva como la de los orbitales como globos en cuyo interior se encuentran los electrones.

Finalmente, está J. Michael McBride (caso 4.3-9), con cuyas palabras voy a terminar. Tras proporcionar todo el formalismo que permitiría abordar el problema de la hibridación de orbitales forma *ortodoxa* en mecánica cuántica¹⁶⁴, McBride se repliega a lo que podríamos llamar *la posición de los químicos*: los orbitales son objetos reales que pueden cambiar por una interacción física: se deforman al aproximarse y así se obtienen los híbridos a partir de los atómicos. Esta maniobra es totalmente innecesaria, en el sentido de que el modelo del enlace de valencia con orbitales híbridos funciona exactamente igual sin ella.

Aún más explícitamente, McBride dice que la naturaleza tiene densidades de carga, los ordenadores dan orbitales moleculares [generalmente deslocalizados] y los químicos emplean enlaces

162 Caso 4.3-7: Abandonar la resonancia por tomar al pie de la letra lo que dice la mecánica cuántica es casi como abandonar la teoría estructural clásica y su visualizabilidad.

163 <http://nbo6.chem.wisc.edu/>, una spin – off universitaria. Recomendando vivamente leer el texto publicitario de la columna izquierda de la portada de su web.

164 Las funciones de onda son elementos de un espacio lineal y el usuario es libre de elegir una base dentro de él; cualquier otra función de onda se podrá expresar como combinación lineal de las funciones de la base. Los orbitales híbridos son útiles para reproducir los elementos geométricos de las moléculas que ya se conocen.

localizados. Estos electrones localizados en enlaces aparecen en una cantidad inmensa de imágenes que los químicos usan continuamente en la enseñanza y, como veremos, también en investigación. Acabo citando a McBride de nuevo:

THAT'S WHAT WE DO AS CHEMISTS!!!

5. LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE ORBITALES EN LA LITERATURA PROFESIONAL. COMPARACIÓN CON LA ENSEÑANZA

El capítulo anterior se dedicó al estudio de casos del uso de representaciones gráficas de orbitales en la enseñanza. Se pudieron establecer algunas tendencias generales, como el uso de los orbitales como contenedores cuya interacción por proximidad física daría lugar al enlace, con el consiguiente flujo de electrones. En los casos más avanzados, un tratamiento más formal suele ir seguido de una interpretación en el sentido visual e intuitivo de la *Folk Molecular Theory*.

Para poder evaluar esos hallazgos y actuar en consecuencia es imprescindible compararlos con lo que sucede en la literatura profesional de investigación. Si los rasgos observados en educación desaparecen, podríamos pensar que se trata de un mal caso de "transposición didáctica". Por el contrario, si permanecen los rasgos de la FMT, la consideración de este modelo en la enseñanza sería más fácil de defender.

Se han elegido casos de tres revistas generalistas procurando que cubran un amplio espectro dentro de la química actual. Los dos últimos son especialmente reveladores pues muestran alguna de las características más llamativas de la química: su inclinación práctica y la necesidad de conectar los mundos micro y macroscópico.

Los resultados del análisis son claros: los cálculos de la química computacional o los análisis de la química teórica van casi siempre seguidos de una interpretación según las líneas de la FMT con los mismos elementos básicos que ya hemos señalado para la enseñanza. La diferencia fundamental está la ausencia en investigación de representaciones de orbitales intermedias entre los calculados y los muy estilizados (casi simbólicos).

Finalmente, la *reificación* de los orbitales que nacieron como funciones de onda abstractas en mecánica cuántica es común a la enseñanza y la educación.

5.1 LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS ORBITALES Y SU USO EN LA LITERATURA DE INVESTIGACIÓN: ESTUDIOS DE CASO

La literatura en química es inabarcable. La situación de crecimiento exponencial que describió, Schummer (1999) no se ha frenado. Por ejemplo, la base de datos del *Chemical Abstracts Service*¹⁶⁵ contiene a día de hoy más de 41 millones de referencias y se ha calculado (Nature Chemistry, 2011) que un profesional de la química física tendría que leer unos 2000 artículos al mes para estar al día (y eso sin contar las revistas dedicadas a campos interdisciplinarios como la nano-tecnología y la química analítica).

Ante esta situación he tratado de buscar ejemplos de máxima visibilidad, para lo que he examinado las tres revistas generalistas que tienen –con gran diferencia sobre las demás– más impacto: *The Journal of the American Chemical Society*, *Angewandte Chemie – International Edition* y *Nature Chemistry*. Estas fuentes garantizan que los ejemplos provengan de artículos, si no de interés general –pues la química moderna no escapa en absoluto a la hiperespecialización– al menos ajenos a los extremos de los dirigidos sólo a un puñado de expertos.

Como en el caso de la educación, y dada la gran frecuencia con la que aparecen las representaciones gráficas de los orbitales, he elegido casos llamativos y que se ajustan a los objetivos que establecí en la introducción.

Los dos últimos casos (7 y 8) son más extensos que los demás por su carácter especialmente ilustrativo; su intención es ser una buena muestra del tronco central de la química moderna (*mainstream*, en inglés¹⁶⁶).

En particular, he querido destacar el caso 8, donde se analizan figuras de una variedad de fuentes con la intención de mostrar cómo

¹⁶⁵ <https://www.cas.org> Proporciona entre otras cosas un catálogo con unos 80 millones de reacciones químicas y más de 100 millones de sustancias al que ahora se añaden cada día unas 15000.

¹⁶⁶ En el grado que sea posible en una ciencia tan extensa y variada como la química.

la química vive saltando entre lo microscópico y lo macroscópico y empleando en cada caso los modelos que más le convienen.

Algunos de los demás ejemplos son notablemente más cortos, porque se limitan a recoger algunos elementos que ya se han encontrado con poca variación en el capítulo anterior, pero no por ello menos importantes o reveladores.

Caso 5.1-1: figura del *graphical abstract* de

Kobori, Y., Shibano, Y., Endo, T., Tsuji, H., Murai, H., y Tamao, K. (2009)

Time-Resolved EPR Characterization of a Folded Conformation of Photoinduced Charge-Separated State in Porphyrin–Fullerene Dyad Bridged by Diphenyldisilane. *Journal of the American Chemical Society*, **131**(5), 1624-1625. <http://doi.org/10.1021/ja8073775>

La búsqueda de células fotovoltaicas más eficientes que las actuales de silicio usando moléculas orgánicas que absorban y conviertan la luz solar es un campo muy activo de investigación.

Uno de los compuestos investigados con ese propósito es la díada formada por una porfirina y un fullereno (ZnP-C_{60}) unidas por un disilano (fig. 5.1-1). El objetivo del artículo es averiguar la geometría y la estructura electrónica de esas moléculas que aceptan, transmiten y donan electrones.

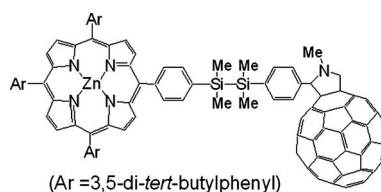


Fig. 5.1-1 Fórmula estructural del ZnP-C_{60} ligado por un difenildisilano. Figura 1 de Kobori et al. (2009).

El ZnP-C_{60} se puede plegar al menos de dos formas, una introducida por Kobori et al. en este artículo (“Orthogonal Conformation” en la figura 5.1-2) y otra que ya se conocía desde antes (“CT Complex”: un complejo de transferencia de carga).

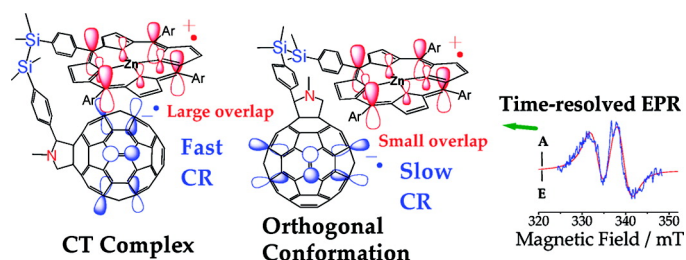


Fig. 5.1-2 Figura del resumen gráfico (*graphical abstract*) de Kobori et al. (2009). Los orbitales SOMO del fullereno se representan en azul y los de la porfirina en rojo. El sombreado representa una fase o signo del orbital y su ausencia la fase opuesta.

Las dos conformaciones plegadas se deducen mediante técnicas diferentes, concretamente un tipo de resonancia paramagnética electrónica (Time-resolved EPR) en el caso de Kobori et al., lo que en esta figura se representa reproduciendo el espectro EPR de una muestra con una flecha verde que apunta a la conformación que se deduciría de él (porque es la geometría que mejor se ajusta en una simulación).

La diferencia entre las dos conformaciones produce el solapamiento de los orbitales SOMO¹⁶⁷ de las dos partes de la díada, que es grande en el caso del complejo CT (parte izquierda de la figura 5.1-2) y pequeño¹⁶⁸ en el de la nueva conformación (centro de la figura).

La figura 5.1-2 tiene varios rasgos llamativos. En primer lugar, en el cuerpo del artículo sólo aparece su parte central, la geometría de la nueva conformación; la figura que reproduzco sólo aparece en el índice gráfico de la revista (y en el correspondiente resumen o *abstract*), que es lo que generalmente se encuentran hoy en día los lectores al ojearla.

¹⁶⁷ *singly occupied molecular orbitals*: orbitales moleculares “ocupados” por un solo electrón

¹⁶⁸ Los SOMO son ortogonales.

Por ejemplo, esto es lo que se encontraba alguien al consultar el número del 11 de febrero de 2009 de JACS (*The Journal of the American Chemical Society*):

The screenshot shows the JACS website interface. At the top, there's a search bar and navigation links. The main section is titled 'Table of Contents' for the issue dated February 11, 2009. A featured article by Kobori et al. is highlighted, with its title and abstract visible. Below the abstract, there's a figure showing chemical structures and an EPR spectrum. The figure is labeled 'Figure 1 of 3'.

Fig. 5.1-3 Portada de la edición electrónica de JACS en la que aparece el artículo de Kobori et al. (2009).

Es decir, en cuanto al contenido del artículo, sólo aparecen el título y un resumen gráfico¹⁶⁹, al que considero, por tanto, potencialmente muy revelador.

La figura muestra la conformación ya conocida y la descubierta por los autores representadas mediante sus fórmulas estructurales a las que se superponen representaciones muy estilizadas de los SOMO (los orbitales que determinan la transferencia de la carga que los autores quieren investigar).

En representación utiliza el mismo simbolismo que los ejemplos 5.3S-6 a y b del capítulo anterior¹⁷⁰ en el que se pide a los alumnos

¹⁶⁹ es cierto que el *abstract* y el artículo en sí (para las instituciones suscriptoras) están a un sólo clic.

¹⁷⁰ También el caso 5.3-7, aunque la semejanza visual es menor.

emparejar lóbulos “claro con claro y oscuro con oscuro” para buscar el máximo solapamiento de los orbitales.

Finalmente, es interesante que una parte mínima del espectro EPR gracias al que se ha determinado la nueva conformación (mediante simulaciones por computadora y una compleja cadena deductiva) aparezca también en este resumen gráfico apuntando con una flecha a la representación de la nueva estructura y sugiriendo algo así como que “estos datos experimentales que hemos obtenido implican la geometría de la nueva conformación ortogonal y la disposición de los orbitales que la produce”.

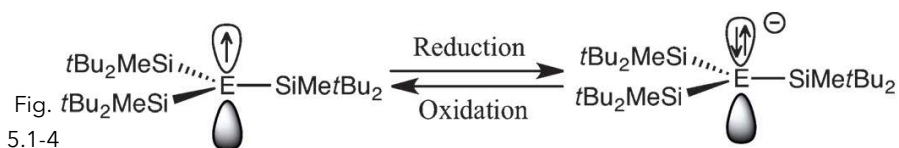
Caso 5.1-2: Scheme 1 de

Maruyama, H., Nakano, H., Nakamoto, M., y Sekiguchi, A. (2014)

High-Power Electrochemical Energy Storage System Employing Stable Radical Pseudocapacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**(5), 1324-1328. <http://doi.org/10.1002/anie.201308302>

El artículo trata sobre el desarrollo de condensadores electroquímicos de alta capacidad, concretamente del estudio de las estructuras y propiedades electroquímicas de ciertas especies candidatas a ser útiles en ese campo mediante tres técnicas experimentales corrientes: voltametría cíclica, resonancia paramagnética electrónica (EPR) y difracción de rayos X.

El esquema que voy a estudiar (fig. 5.1-4) aparece en el texto cuando se discute el resultado de la EPR realizada durante el proceso de carga y descarga. Los ciclos de carga y descarga del condensador se traducen en un proceso cíclico reversible de oxidación y reducción del compuesto bajo estudio, que es lo que representa el esquema.



E = Si (1), Ge (2), Sn (3)

Proceso de oxidación-reducción anódica reversible de los radicales 1, 2 y 3. [Scheme 1 de Maruyama et al. (2014)]

Se trata de un caso muy simple y claro de representación gráfica estilizada de un orbital p (del radical E) que actúa como contenedor de electrones¹⁷¹, exactamente en la forma que he señalado en el capítulo anterior como generalizada en la enseñanza.

A diferencia del caso anterior en el que la figura estudiada ilustraba una nueva estructura y los orbitales representados jugaban un papel claro en su justificación, no está claro que este esquema sea necesario¹⁷², ya que el proceso elemental de oxidación y reducción que ilustra es conocimiento común para todos los químicos incluso antes de llegar a la universidad y no hay referencia al papel de los orbitales en el artículo.

Caso 5.1-3: Scheme 1 de

Chen, X., Ma, G., Sun, W., Dai, H., Xiao, D., Zhang, Y. y Bu, Y. (2014)

Water Promoting Electron Hole Transport between Tyrosine and Cysteine in Proteins via a Special Mechanism: Double Proton Coupled Electron Transfer. *Journal of the American Chemical Society*, **136**(12), 4515-4524. <http://doi.org/10.1021/ja406340z>

Se trata de un caso de orbitales como contenedores muy similar al anterior pero aún más extremo.

Este artículo teórico estudia, según su *abstract*, las reacciones de transferencia de protones y electrones entre el residuo cisteína (Cys) y el radical tirosinilo (Tyr•), que son un paso importante en muchas reacciones catalizadas por enzimas. Dos métodos de cálculo propios de la química (cuántica) computacional (DFT *ab initio* y QM/MM) revelan que la transferencia directa de electrones es difícil, aunque se ve muy facilitada por la inserción de una molécula de agua.

Buena parte de las figuras contienen superficies de contorno para los orbitales más relevantes (SOMO, HOMO, LUMO) calculados por

¹⁷¹ que se incorporan a él en el proceso de reducción y lo abandonan en el de oxidación

¹⁷² El modelo de los orbitales como contenedores es útil para mostrar que en la forma oxidada E es un radical, pero no es la única.

métodos numéricos y superpuestos sobre un modelo de barras y esferas (*ball-and-stick* model) en el que se muestra la posición tridimensional de los átomos y los enlaces entre ellos (de manera muy similar a la de los casos 5.3-7 y 5.3-10 y al ejemplo 5.3S-8 del capítulo dedicado a la educación).

Sin embargo, en el resumen gráfico del artículo se destaca un fragmento de un esquema (Scheme 1, mi figura 5.1-5) que contiene representaciones muy estilizadas de orbitales *p* como las que han aparecido en los dos ejemplos anteriores (así como en varios, ya citados, del capítulo anterior, dedicado a la educación):

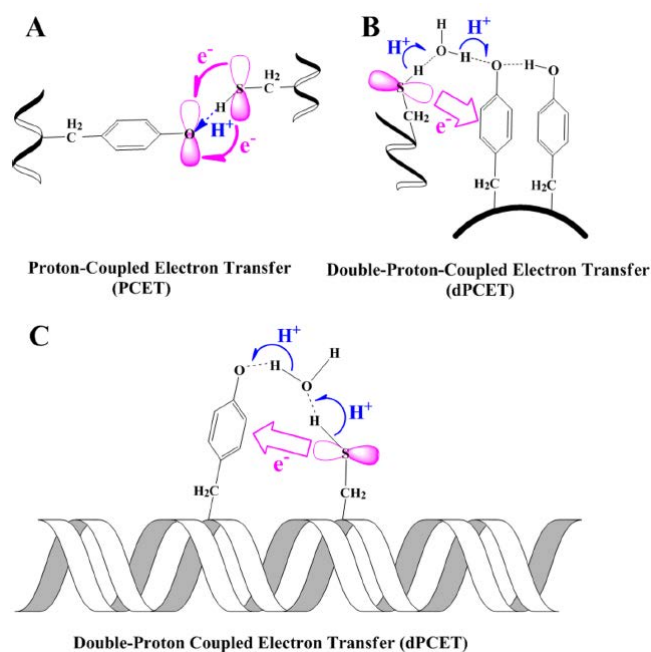


Fig. 5.1-5 diferentes mecanismos para las reacciones de transferencia de protones/electrones de la Cys a la Tyr• en proteínas con distintas microestructuras. [Scheme 1 de Chen et al. (2014)]

Este esquema se utiliza en el artículo para interpretar de forma intuitiva, en términos de transferencia de electrones y protones, los cálculos cuánticos. Cada vez que se describe un nuevo resultado, hay una referencia a cada una de sus tres partes (cada una de las cuales describe un mecanismo distinto, característico de otras tantas proteínas con su propia estructura).

En color rosa se representan orbitales *p* muy estilizados como los que se usan en los artículos de investigación superpuestos a fórmulas estructurales (igual también que en los ejemplos de educación 5.3S-6 a y b). Aunque esta vez no se simboliza la

ocupación de los orbitales con puntos o flechas, sí se representa claramente el flujo de electrones entre orbitales con flechas rojas y mediante flechas azules el movimiento de los protones. Estas flechas son reminiscentes de las flechas curvas que se vienen empleando en química desde 1922 (antes de la mecánica cuántica) para representar el flujo de pares de electrones en química orgánica.

Caso 5.1-4: Figure 1 de

Powers, D. C., y Ritter, T. (2009). Bimetallic Pd (III) complexes in palladium-catalysed carbon-heteroatom bond formation. *Nature chemistry*, **1**(4), 302–309.

El paladio es un metal de transición muy utilizado en los catalizadores. Este artículo estudia el posible papel de los complejos organometálicos de Pd(III) en la formación de enlaces entre carbono y heteroátomos¹⁷³ catalizada por paladio.

Se trata de un artículo que propone mecanismos para las reacciones en términos de ocupación de orbitales, transferencia de electrones, etc. y por eso contiene expresiones como

During reductive elimination, the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of **2a**, which is antibonding with respect to the Pd–Pd bond, is populated with two electrons and so results in Pd–Pd bond cleavage and reduction of both palladium atoms by one electron.

en las que aparecen orbitales calculados numéricamente mediante métodos de la química computacional basados en la mecánica cuántica (DFT, *density functional theory*).

Estas propuestas teóricas son puestas a prueba en el laboratorio mediante reacciones químicas, de modo que también se puede leer

The addition of one equivalent of PhICl₂ to **1** in CH₂Cl₂ at 278 °C or at 230 °C resulted in an immediate colour change from pale yellow (**1**) to dark red-brown (**2**) and gave the bimetallic Pd(III) chloride complex **2**

173 En los compuestos orgánicos, cualquier átomo que no sea de C o H.

...

On warming bimetallic Pd(III) complex **2** to 23 °C, 10-chloro-benzo[h]quinoline (**3**) was formed in 94% isolated yield based on

1. The organic product **3** was removed from the crude reaction mixture by trituration with diethyl ether to give palladium-containing products **4**.

Based on the empirical formula $(\text{Pd}_2(\text{bhq})(\text{OAc})_2\text{Cl})$ (bhq = benzo[h]quinoline), which was confirmed by elemental analysis, **4** was isolated in 96% yield.

y estos procedimientos concluirán con una referencia a los enlaces Pd-Pd que antes nos decían que habrían de romperse por la ocupación del LUMO (orbital vacío de más alta energía) de una cierta especie química con dos electrones

Products **3** and **4** are consistent with bimetallic reductive elimination with concomitant Pd-Pd bond cleavage from **2**.

Lo que completa un curioso viaje desde los cálculos de la química computacional de origen cuántico hasta los cambios de color en matraces y la trituration en morteros seguida de un análisis elemental como los que llevaban a cabo los químicos a principios del siglo XIX y que llevaron al viaje a la estructura atómica de la materia en el que aún estamos.

Reproduzco la imagen que resume todo esto en la figura 5.1-6:

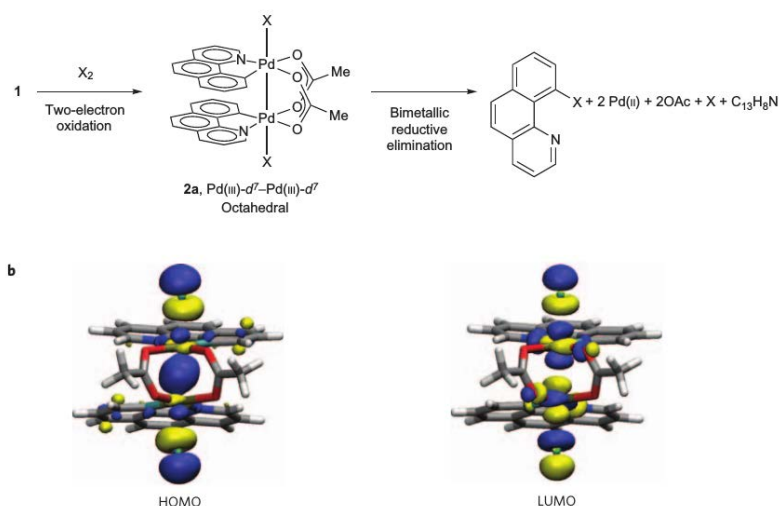


Fig. 5.1-6 Parte de la figura 1 de Powers y Ritter (2009) que ilustra la ruptura de un enlace Pd-Pd

En la parte de arriba aparece la representación de la ruptura del

enlace Pd-Pd mediante fórmulas estructurales clásicas y en la de abajo abajo los orbitales de frontera implicados: la izquierda el HOMO, que es enlazante (el volumen azul del centro está en la posición del enlace Pd-Pd) y a derecha el LUMO, antienlazante y que tiene un hueco en la posición del enlace. Cuando este último orbital “es ocupado por dos electrones” el enlace se rompe.

Caso 5.1-5: Figure 4 de:

Zhang, Q., Li, W.-L., Xu, C.-Q., Chen, M., Zhou, M., Li, J., Andrada, D. M. y Frenking, G. (2015). Formation and Characterization of the Boron Dicarboxyl Complex $[B(CO)_2]^-$. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**(38), 11078-11083. <http://doi.org/10.1002/anie.201503686>

El artículo da cuenta de la síntesis y caracterización espectroscópica del complejo boro – dicarbonilo $[B(CO)_2]^-$. Además se estudia la estructura de sus enlaces mediante lo que llaman “state-of-the-art quantum chemical methods”.

Como en otros casos que estamos viendo, se combina la descripción de la síntesis del carbonilo de boro, su estudio mediante espectroscopía infrarroja de absorción y la comparación de los resultados con cálculos numéricos de química cuántica, que permitirá postular una estructura electrónica.

El artículo describe dos posibilidades para estructura electrónica del complejo, una estructura clásica de Lewis $OC=B(^-)=CO$ o una que contiene enlaces *dativos* $OC\rightleftharpoons B(^-)\rightleftharpoons CO$, que son enlaces covalentes (es decir, formados por un par de electrones compartidos) en los que ambos electrones vienen del mismo átomo (en lugar de que cada uno de los átomos enlazados aporte uno al enlace).

Tras un análisis complejo¹⁷⁴ para establecer el flujo de las cargas en el enlace, los resultados se presentan mediante la figura siguiente, que aparece en el cuerpo del artículo, pero también en el *abstract* gráfico, de donde la he tomado:

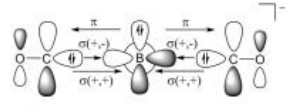
¹⁷⁴ mediante EDA-NOCV y luego el cálculo de densidades de deformación de Voronoi

Bonding Analysis

Formation and Characterization of the Boron Dicarbonyl Complex $[\text{B}(\text{CO})_2]^-$ (pages 11078–11083)

Qingnan Zhang, Wan-Lu Li, Cong-Qiao Xu, Dr. Mohua Chen, Prof. Mingfei Zhou, Prof. Jun Li, Dr. Diego M. Andrada and Prof. Gernot Frenking

Article first published online: 4 AUG 2015 | DOI: 10.1002/anie.201503686



The synthesis and spectroscopic characterization of the boron dicarbonyl complex $[\text{B}(\text{CO})_2]^-$ is reported. The bonding situation is analyzed and compared with the aluminum homologue $[\text{Al}(\text{CO})_2]^-$ using state-of-the-art quantum chemical methods.

Abstract | **Full Article (HTML)** | **Enhanced Article (HTML)** | **PDF(1669K)**

References | **Supporting Information** | **Request Permissions**

[Go here for SFX](#)

Fig. 5.1-7 [Abstract gráfico y fig. 4e de Zhang et al. (2015)]: representación esquemática de los orbitales involucrados en el enlace dativo de doble sentido: los carbonos comparten un par de electrones con el boro formando enlaces σ y el boro otro par de electrones con los dos carbonos a sus lados formando enlaces π

Vemos que reaparecen varios de los temas que ya conocemos, notablemente los orbitales como contenedores de electrones y los flujos simbolizados mediante flechas.

Caso 5.1-6: Figure 3

Bell, N. L., Maron, L., & Arnold, P. L. (2015). Thorium Mono- and Bis(imido) Complexes Made by Reprotonation of cyclo-Metalated Amides. *Journal of the American Chemical Society*, **137**(33), 10492-10495. <http://doi.org/10.1021/jacs.5b06630>

El estudio de las moléculas que contienen enlaces múltiples entre átomos de nitrógeno y un actínido es de importancia industrial porque pueden servir de modelo para un nuevo tipo de combustibles nucleares para reactores de fisión y también por su posible papel en la activación catalítica de los enlaces inertes C-H de los hidrocarburos. Este artículo informa de un nuevo compuesto con un enlace Th=N y del primer caso conocido de síntesis de una molécula con dos enlaces dobles Th=N y de su estudio mediante cálculos numéricos estructurales y difracción de rayos X.

En el curso de su análisis, la figura 3 del artículo reproduce superficies de contorno de los orbitales NBO (*natural bond orbitals*¹⁷⁵)

175 Son electrones que se calculan con las restricciones de ser enlazantes y tener la

calculados numéricamente para uno de los compuestos estudiados (Fig. 5.1-8)

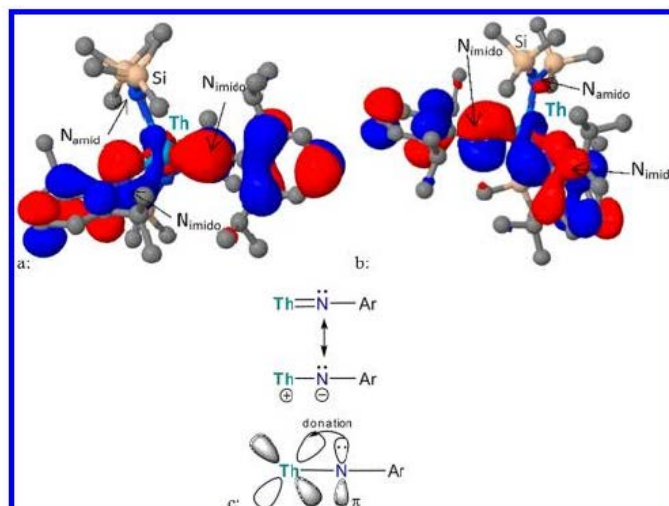


Figure 3. Calculated π Th–N_{imido} interaction in 3'. (a) HOMO and (b) HOMO–1 orbitals shown at the default isosurface value of 0.025. (c) Schematic of the thorium imido bonding.

Figura 5.1-8

Concretamente, son los orbitales HOMO y HOMO -1 que dan cuenta del enlace Th–N_{imido}. Nótese que los orbitales NBO se emplean para buscar la densidad electrónica máxima en los enlaces; lo más parecido a una estructura clásica de Lewis (que correspondería a una ocupación de 2¹⁷⁶ electrones en un enlace covalente puro, situación que no se da aquí, con un valor de 0.88). Para la interpretación del resultado, además de las isosuperficies y los números de ocupación se da un esquema estructural clásico con el par solitario de electrones del nitrógeno indicado según la notación de Lewis y debajo un esquema de los orbitales p implicados en los enlaces tipo π entre el nitrógeno y el torio donde de nuevo aparece una representación estilizada de un orbital como contenedor de electrones y una flecha que indica su flujo.

máxima densidad electrónica en la región de interés (la del enlace que se busca).

176 Los métodos numéricos de la química cuántica computacional dan valores numéricos para las ocupaciones. En la figura 5.1-18 aparecen valores próximos a los enteros 0, 1 y 2: 0.1, 0.9, 1.1 y 1.9.

Caso 5.1-7: diversas figuras de

Scheibel, M. G., Askevold, B., Heinemann, F. W., Reijerse, E. J., de Bruin, B., & Schneider, S. (2012). Closed-shell and open-shell square-planar iridium nitrido complexes. *Nature chemistry*, **4**(7), 552–558.

Este es el primero de los dos casos finales, que se han elegido para dar una perspectiva razonable de lo que es buena parte de la química moderna (lo que antes llamé *el tronco central*, fuera de sus áreas más especializadas).

Así, este artículo comienza citando un proceso industrial, el de Haber – Bosch para la síntesis directa de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno, de enorme importancia no ya tecnológica, sino histórica¹⁷⁷. Después pasa a otro de gran importancia actual, la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno (que están entre los contaminantes más nocivos) a nitrógeno molecular.

El objetivo del artículo es la síntesis y caracterización de unos nuevo complejos de nitrido – iridio que podrían participar como intermediarios en reacciones como las antes citadas.

Comienza describiendo la síntesis en el laboratorio y la caracterización estructural de los complejos mediante técnicas como resonancia magnética nuclear (NMR), resonancia paramagnética electrónica (EPR) y difracción de rayos X. Los resultados se comparan con cálculos de DFT (density functional theory) para establecer la estructura electrónica, y particularmente los enlaces presentes en los complejos. A su vez, el modelo obtenido se compara con la reactividad de los compuestos estudiada con métodos clásicos de laboratorio.

Lo anterior implica que en el artículo encontramos descripciones detalladas de procedimientos tales como

Warming of an EPR sample of **9** to room temperature for several minutes results in only a partial decay of the EPR signal. Hence, the thermal stability and fate of **9** in solution was examined further. Irradiation of **6** at -80 °C in *d*₈-tetrahydrofuran under static vacuum for 15 minutes resulted in the disappearance of the NMR signals of **6** and the observation of one new

177 Ver Erisman et al. (2008)

paramagnetically broadened and shifted set of ^1H NMR signals

junto con gráficos de los espectros EPR e isosuperficies de orbitales Kohn – Sham calculados mediante DFT (*density functional theory*).

Por ejemplo, la figura 5.1-9 reproduce un diagrama energía de orbitales moleculares (frontera) del complejo $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{t-Bu}})]^+$ fundamentalmente igual que los del capítulo anterior¹⁷⁸ y con las mismas etiquetas (HOMO, LUMO, SOMO) que resultan imprescindibles para un análisis cualitativo de los enlaces.

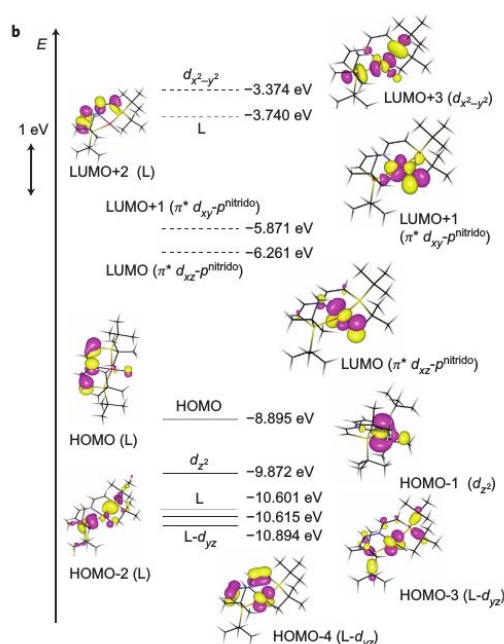


Figura 5.1-9: figura 3b de Scheibel et al. (2012) Diagrama de energía orbital frontera del complejo $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{t-Bu}})]^+$

El análisis cualitativo de uno de los enlaces de otro de los complejos estudiados, $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{t-Bu}})]$, comienza a partir de la figura 5.1-10, que contiene el SOMO calculado y un diagrama simplificado de orbitales del complejo que permitirá *explicar* su formación

178 A pesar de que aparezcan orbitales *virtuales* y los orbitales KS se obtengan por técnicas muy diferentes (y potencialmente diferentes cualitativamente, como veremos más adelante)

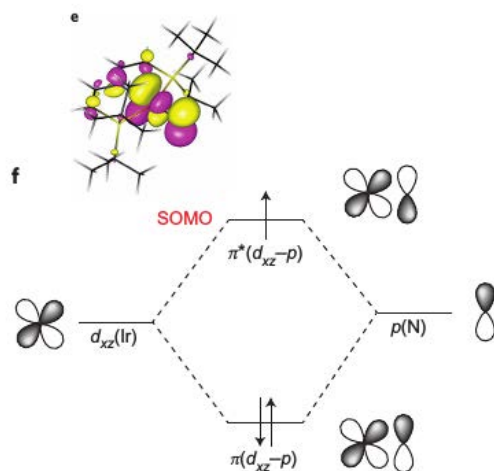


Figura 5.1-10: Apartados **e** (SOMO del complejo $[\text{IrN}(\text{L}^{\text{t-Bu}})]$) y **f** (representación esquemática de las interacciones que lo originan) de la figura 4 de Scheibel et al. (2012). El resto de la figura son varios espectros EPR y una gráfica de la densidad de spin

Se aborda la formación cualitativa del SOMO del complejo a partir de un orbital atómico d_{xz} de un átomo de iridio y un orbital atómico p de uno de nitrógeno (justo del tipo que es ubicuo en los tratamientos educativos elementales del enlace).

Aplicando el procedimiento visual (ya conocido ver el caso 5.3-7 y los ejemplos suplementarios 5.3S-6 a y b del capítulo anterior) de “juntar lóbulos claros con claros y oscuros con oscuros” se consiguen los dos orbitales moleculares π : el enlazante (interferencia constructiva entre los dos orbitales atómicos) que rebaja la energía de los dos aislados y está ocupado por dos electrones y el antienlazante (π^* , interferencia destructiva) que tiene energía más alta y está ocupado por un solo electrón y es, por lo tanto, el SOMO (*singly occupied molecular orbital*).

Téngase en cuenta que, además del análisis cualitativo de la figura, el texto hace uno más profundo en términos de los orbitales frontera y la densidad de espín calculada mediante DFT. En todo caso, es importante señalar que estos análisis se hacen con el objetivo de “rationalize qualitatively the [experimental] results”, expresión esta que aparece tres veces en el artículo (y es corriente también en otros), con “reactivity”, “EPR” y “spectroscopic” en el lugar de *experimental*.

La última figura que estudiaré corresponde al análisis de lo que

sucede tras la descomposición de uno de los complejos estudiados. Un vez más se persigue la interpretación de las señales espectroscópicas observadas, para lo que se recurre una vez más a la ayuda de un diagrama con las interacciones cualitativas de los orbitales (fig. 5.1-11)



Figura 5.1-11: figura 5a de Scheibel et al. (2012). Interacciones cualitativas de los orbitales que conducen al acoplamiento N - N

Si dos fragmentos $[(L^{me})IrN]$ se aproximan con la geometría adecuada (coplanar), los dos SOMO de los átomos de nitrógeno reproducidos en la figura de la izquierda pueden interaccionar formando un enlace N - N (que se ha detectado química y espectroscópicamente y se quiere explicar o “racionalizar”, según dicen los autores) mediante un acoplamiento radical - radical (derecha).

Las dos figuras anteriores muestran con toda claridad algunas de las características principales de los orbitales que vimos en los ejemplos de textos educativos: **los orbitales actúan como contenedores de orbitales y el resultado de su interacción se puede deducir de un método visual sencillo.**

Finalmente, la combinación de los lenguajes escrito y visual *reifica* a los orbitales, es decir, los trata como objetos físicos, no como funciones en un espacio abstracto (que es lo que serían en mecánica cuántica estricta).

Para terminar el análisis de este ejemplo, llamaré la atención sobre los orbitales Kohn - Sham, procedentes de los cálculos de la *density functional theory*, que los autores¹⁷⁹ utilizan cualitativamente igual que se hacía y aún se hace (en enseñanza e investigación) en los con los orbitales de frontera obtenidos por otras técnicas anteriores.

El problema para tal interpretación es que los orbitales KS de la DFT no son iguales que los de esas técnicas anteriores (y otras que no voy a detallar) por cuanto que en la *density functional theory* la variable

179 Y no sólo ellos; es el procedimiento habitual.

fundamental que determina todos los observables es la densidad de carga electrónica y no la función de onda de la mecánica cuántica de la que se derivan los orbitales. Aunque a partir de la densidad de carga se derivan los llamados *orbitales de Kohn – Sham*, no hay garantía a priori de que las técnicas cualitativas de interpretación que son eficaces para los orbitales *originales* lo sean también para estos.

Los orbitales, como estamos viendo, son extraordinariamente importantes para los químicos. En palabras de Roald Hoffmann, uno de los químicos contemporáneos más reflexivos en su artículo conjunto con Stowasser titulado *What Do the Kohn-Sham Orbitals and Eigenvalues Mean?*:

Chemists have found orbitals useful –atomic orbitals, molecular orbitals, the orbitals of molecular fragments. Orbitals provide a natural language for an aufbau of the complex reality of the molecules of the inorganic and organic world.

(Stowasser y Hoffmann, 1999, p. 3414)

y sin embargo, en sus primeros tiempos estos orbitales KS presentaban un problema:

Here then is the crux of the problems: chemists know that orbitals are useful, but the physicists and chemists who use density functional theory so fruitfully have by and large shied away from attributing to Kohn-Sham orbitals the reality that (we think) they deserve.

(Stowasser y Hoffmann, 1999, p. 3414)

O, ahora según Koch y Holthausen (2001, p. vi) en su “chemist's guide to density functional theory”

It is a truism that in the past decade density functional theory has made its way from a peripheral position in quantum chemistry to center stage. Of course the often excellent accuracy of the DFT based methods has provided the primary driving force of this development. When one adds to this the computational economy of the calculations, the choice for DFT appears natural and practical. So DFT has conquered the rational minds of the quantum chemists¹⁸⁰ and computational

180 Ahora que tenemos “computation for the masses” (expresión feliz acuñada por Julian Schwinger para los diagramas de Feynman) gracias a programas de cálculo como GAUSSIAN, SPARTAN, GAMESS, etc. que están al alcance de los usuarios, ya no

chemists, but has it also won their hearts?

...

There has been uneasiness about the molecular orbitals of the Kohn-Sham model, which chemists used qualitatively as they always have used orbitals but which in the physics literature were sometimes denoted as mathematical constructs¹⁸¹ devoid of physical (let alone chemical) meaning.

Sin embargo, tras la intervención de varios teóricos, la situación cambió¹⁸² radicalmente y Stowasser y Hoffmann (1999) concluyen así su artículo:

these [KS] seem to be the orbitals a qualitative, chemical analysis needs. Also, as a reviewer remarks, “since

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_{i,KS}|^2, \text{ the shape and size of the KS orbitals is in case}$$

of a ‘good’ V_{KS} (KS potential) more ‘physical’ than those of other single-particle approximations”

Como siempre, los químicos han buscado y como siempre (hasta ahora) encontrado una manera de interpretar cualitativamente los resultados de la física cuántica.

5.2 UN CASO ESPECIAL: EL PENTACENO

Caso 8: Diversas imágenes del pentaceno, elegidas a raíz de la Figure 2 de:

Zimmerman, P. M., Zhang, Z., & Musgrave, C. B. (2010). Singlet fission in pentacene through multi-exciton quantum states. *Nature chemistry*, 2(8), 648–652.

Se trata de un artículo teórico que trata de buscar mediante un cálculo *ab initio* un posible mecanismo para la generación de más de un par de portadores de carga¹⁸³ a partir de un solo fotón en

son sólo estos especialistas quienes lo usan.

181 Es curioso que se haga esta acusación para unos orbitales particulares puesto que ya hemos visto que también es común para todos los orbitales *genuinos*, es decir los que derivan de funciones de onda...

182 Siempre que en la interpretación se tengan en cuenta ciertas condiciones.

183 Pares electrón – hueco (un hueco es la ausencia de un electrón de una posición que podría ocupar en un átomo, molécula o red cristalina).

moléculas de pentaceno. Este proceso podría ser muy importante para aumentar la eficiencia de nuevos tipos de células solares fotovoltaicas pues en las convencionales cada fotón da lugar a un solo par.

Para discutir este ejemplo como lo merece será necesario ampliar la información sobre la molécula protagonista e incluir imágenes relevantes de muchas otras fuentes. Mi intención es mostrar mediante un ejemplo que no se puede hablar de lo que dicen las representaciones visuales de los orbitales en química sin tener en cuenta muchas otras imágenes (y prácticas) con las que los químicos están en contacto permanente desde que son escolares.

El pentaceno (fórmula molecular $C_{22}H_{14}$) es una molécula plana constituida por cinco anillos de benceno unidos que está tomando importancia práctica no sólo por las células solares experimentales, sino por su incorporación en forma de polímero a componentes electrónicos de consumo como los transistores orgánicos de efecto campo. Estos OFET se están utilizando, por ejemplo, para fabricar pantallas flexibles.

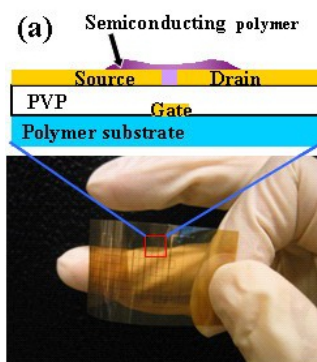


Fig. 5.1-12 Lámina flexible de polímero con un array de OFETs. El pentaceno forma parte del polímero semiconductor. Fuente SPIE Newsroom. 13 November 2007, DOI: 10.1117/2.1200710.0883

El pentaceno, sintetizado por primera vez en 1912 (Pichierri, 2006) se preparaba clásicamente en el laboratorio mediante la *reacción de Elbs*; una clase de reacciones cuyo primer ejemplo data de 1884 aunque hoy existen otros métodos¹⁸⁴. El resultado es un polvo cristalino negro cuya adquisición resulta sencilla¹⁸⁵.

¹⁸⁴ Ver por ejemplo Chen, K.-Y., Hsieh, H.-H., Wu, C.-C., Hwang, J.-J., & Chow, T. J. (2007). A new type of soluble pentacene precursor for organic thin-film transistors. *Chemical Communications*, (10), 1065-1067. <http://doi.org/10.1039/B616511G>

¹⁸⁵ Incluso por internet; 100 mg cuestan unos 80 € :



Fig. 5.1-13 Una muestra macroscópica de pentaceno¹⁸⁶.

A lo largo de más de cien años se ha conseguido una ingente cantidad de datos sobre este compuesto, gran parte de los cuales se pueden consultar en la base de datos pública PubChem¹⁸⁷. Por ejemplo, por métodos clásicos se obtuvo la estructura de la molécula

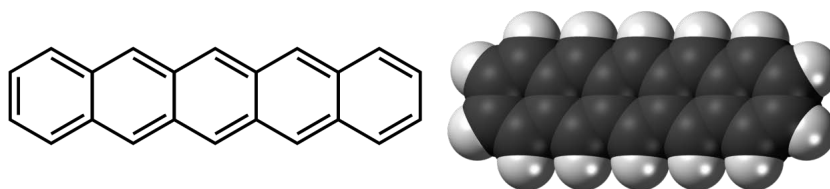


Fig. 5.1-14 Una de las estructuras de resonancia del pentaceno (izquierda) y un modelo espacial (derecha)¹⁸⁸.

Mucho después (probablemente por su interés industrial además de por los motivos técnicos de ser una molécula plana, fácil de obtener, relativamente sencilla aunque nada trivial, etc.) los laboratorios de investigación de IBM en Zurich¹⁸⁹ obtuvieron imágenes de moléculas aisladas de pentaceno mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), una técnica en la que una punta metálica muy fina acabada en una molécula de monóxido de carbono barre la zona a estudiar desde una altura de menos de un nanómetro.

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/p1802?lang=es®ion=ES>

186 Fuente: "Pentacene" by Northfox. Dominio público via Wikimedia Commons <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pentacene.jpg#/media/File:Pentacene.jpg>.

187 National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=8671, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8671> (accessed Jul. 25, 2015).

188 Fuentes: dominio público via Wikimedia Commons. "Pentacene" by Inductiveload - self-made, Inkscape. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pentacene.svg#/media/File:Pentacene.svg> y "Pentacene molecule spacefill" by Jynto (talk) - Own work. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pentacene_molecule_spacefill.png#/media/File:Pentacene_molecule_spacefill.png

189 Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P., y Meyer, G. (2009). The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science*, **325**(5944), 1110-1114. <http://doi.org/10.1126/science.1176210>

Los movimientos verticales y laterales de la punta producidos por su interacción con el objeto (especialmente la llamada *repulsión de Pauli*¹⁹⁰) se traducen en una imagen de su *topografía*, en nuestro caso el *relieve* de la molécula de pentaceno aunque, técnicamente, lo correcto es decir que la AFM es sensible a la *densidad electrónica total* del objeto¹⁹¹.

La siguiente figura se ha extraído del vídeo de divulgación que distribuyó IBM y en ella se mezclan un modelo molecular del pentaceno, una representación estilizada de los átomos de la punta y, en medio, lo que en el video se califica de “experimental data” (no dicen cuáles, pero es compatible con un mapa de las fuerzas sobre la punta)

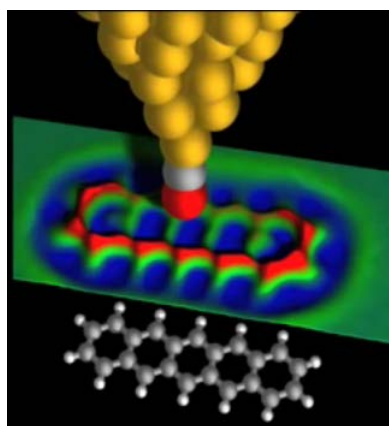


Fig. 5.1-15

Según dijo L. Gross, uno de los autores hablando directamente del solapamiento de orbitales que originará las fuerzas sobre la punta que al final se traducirán en una imagen de la molécula (el énfasis es mío):

this [the Pauli repulsion] happens when the electron orbitals of the CO tip and the pentacene molecule start to overlap...
We then get these tiny corrugations which tell us of the atomic positions and also the bonds between the carbon and hydrogen atoms.

190 Por lo que, si el lenguaje de los objetos cotidianos fuera aplicable, se podría decir que la punta está *rozando* (muy suavemente) la “superficie” del material.

191 En un vídeo de difusión de IBM (https://youtu.be/jnLRl_74BZs) uno de los investigadores dice que la interacción se debe a la interacción entre los orbitales del CO de la punta y los de las moléculas de la muestra.

Estas imágenes de los átomos del pentaceno y de los enlaces entre ellos alcanzaron en el año 2009 una notable difusión en los medios de comunicación de masas¹⁹². La figura 5.1-16 reproduce una de las que se distribuyeron más ampliamente además de ser la primera figura de la publicación.

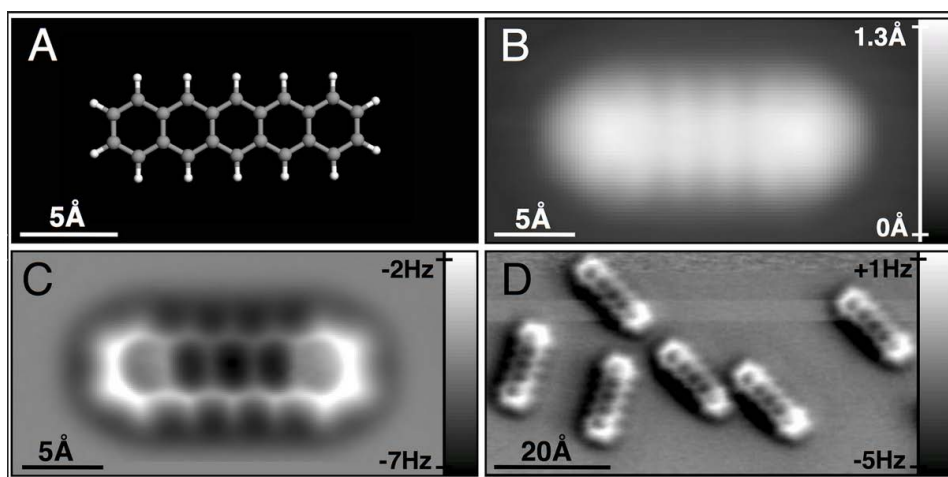


Fig. 5.1-16 [Figura 1 de Gross et al. (2009)] A es un modelo molecular de barras y esferas (*stick-and-ball model*). B es una imagen de AFM a corriente constante y C y D son imágenes a altura constante, las que dan la *topografía* de la molécula.

Como en el caso de las imágenes de los orbitales de las que hablé en el capítulo 4, F. Mohn, otro de los investigadores, decía haber reproducido los modelos moleculares que nos enseñan en la escuela (“we have been able to really image these molecules as they appear in the chemistry textbooks”). Para que no hubiera duda, los autores incluyeron en la figura la imagen de un típico modelo molecular del antraceno.

El interés sobre esta molécula ha continuado y, por ejemplo, en 2013 se publicó un estudio¹⁹³ sobre la conversión de otro compuesto en pentaceno sobre una superficie de níquel:

192 El vídeo citado en la nota anterior da una buena idea de lo que se leyó, vio y oyó.

193 (Dinca, Fu, MacLeod, Lipton-Duffin, Brusso, Szakacs, Ma, Perepichka y Rosei, 2013).

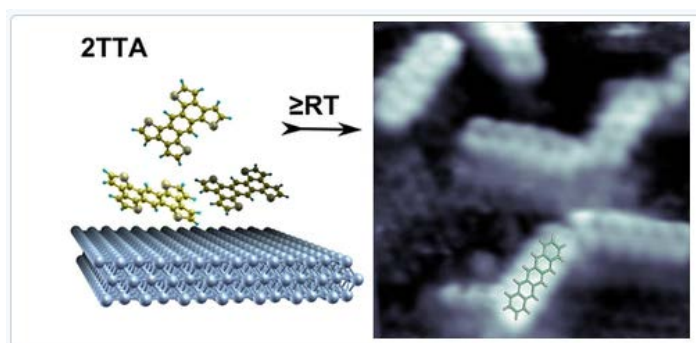


Fig. 5.1-17 Izquierda: el esquema muestra moléculas de tetratienoantraceno aproximándose al plano (111) de un cristal de níquel. A la derecha una imagen de STM muestra varias moléculas de pentaceno sobre una de las cuales se ha superpuesto un modelo molecular.

Una vez más, los autores superpusieron un modelo molecular a una de las imágenes por microscopía de efecto túnel (STM) de una de las moléculas de pentaceno. Sin embargo esta vez se trata de un artículo científico muy especializado que no se divulgó para el público general (ni se publicó, como el anterior, en una revista como *Science* que, aunque contenga artículos técnicos, da gran importancia a la divulgación de alto nivel).

Finalmente, llegamos al artículo de Zimmermann et al. (2010) que describe los cálculos realizados para estudiar la posibilidad de que un fotón pueda producir en la molécula de pentaceno más de un par de portadores de carga electrón/hueco. Se trata de cálculos *ab initio* de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y algunos otros próximos y de las energías de algunos estados excitados para compararlas con las obtenidas experimentalmente.

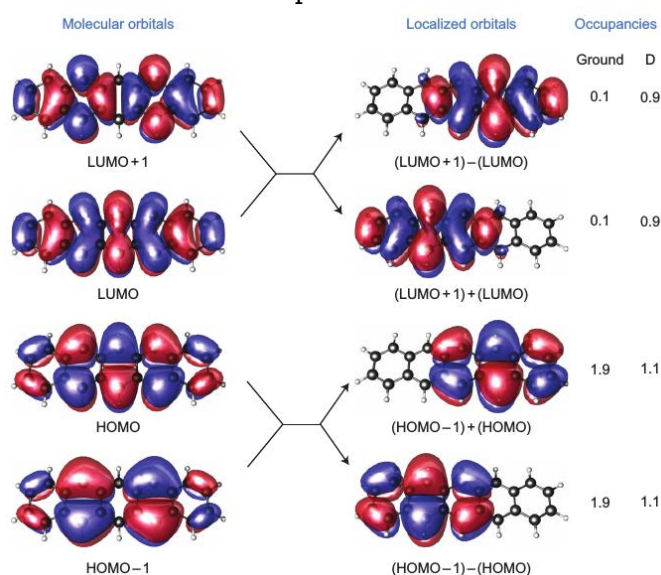


Fig. 5.1-18 Representaciones molecular y localizada de los cuatro principales orbitales π of del pentaceno implicados en la reacción estudiada.: fig. 2 de Zimmermann et al. (2010).

En contra de lo que podría deducirse de una introducción elemental a la mecánica cuántica para químicos como (algunas de) las que hemos visto en el capítulo anterior, cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger¹⁹⁴ y se obtienen unos orbitales, estos no son –en modo alguno– **los** orbitales del pentaceno, sino **unos** orbitales para el pentaceno.

Como ya indiqué, puede cambiarse de base en el espacio lineal de las funciones de onda y así obtener nuevos orbitales por combinación lineal de los primeros. Eso es lo que hacen los autores del estudio cuando tienen que interpretar los resultados; cambiar (mediante uno de los algoritmos que se han desarrollado para ese objetivo) a orbitales *localizados*, que no se extienden por toda la molécula, calculando además también numéricamente su *número de ocupación*¹⁹⁵ para el estado fundamental (“Ground”) y uno excitado, “D”, que es el que se postula para la relajación eficiente en múltiples pares electrón-hueco.

Los cálculos apoyan esta interpretación puesto que en el estado D, cada uno de los cuatro orbitales espacialmente localizados están ocupados por un electrón desapareado¹⁹⁶. Es decir, el estado D puede verse como dos pares electrón-hueco, ubicado cada uno de ellos en un extremo de la molécula (y siendo los huecos los orbitales vacíos).

Es muy importante recordar en este punto que el objetivo final de estos estudios es desarrollar nuevos dispositivos electrónicos de estado sólido y más concretamente en este ejemplo mejorar la eficiencia de las células solares fotovoltaicas.

Siguiendo esta línea y para terminar con este ejemplo, saltaré a un artículo diferente en el que Yamaguchi, Ogawa, Nakayama, Ohba y Katagiri (2013) estudian una especie química que guarda cierto parecido, compuesta por tres moléculas de azuleno y que podría tener una variedad de aplicaciones en electrónica similares a las del pentaceno (particularmente en la fabricación de transistores OFET con los que empezó este ejemplo).

194 Bajo aproximaciones y numéricamente, desde luego, según vimos en el capítulo 2.

195 Es decir, el número de electrones que los ocupan, que sólo puede ser 0, 1 o 2.

196 Las ocupaciones de los orbitales localizados en orden de energía creciente son (*) 2, 2, 0, 0 para el estado fundamental y 1, 1, 1, 1 para el estado excitado D.

(*) En rigor, habría que decir que son *compatibles con esos valores* dentro del error.

Lo más reseñable de este artículo para mis propósitos está en el resumen gráfico que aparece en la portada del *Journal of the American Chemical Society* que lo publica (fig. 5.1-19):

Terazulene: A High-Performance n-Type Organic Field-Effect Transistor Based on Molecular Orbital Distribution Control

Yuji Yamaguchi, Keisuke Ogawa, Ken-ichi Nakayama*, Yoshihiro Ohba, and Hiroshi Katagiri*

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan

J. Am. Chem. Soc., **2013**, *135* (51), pp 19095–19098

DOI: 10.1021/ja410696j

Publication Date (Web): December 12, 2013

Copyright © 2013 American Chemical Society

nakayama@yz.yamagata-u.ac.jp, kg7078@yz.yamagata-u.ac.jp

Abstract

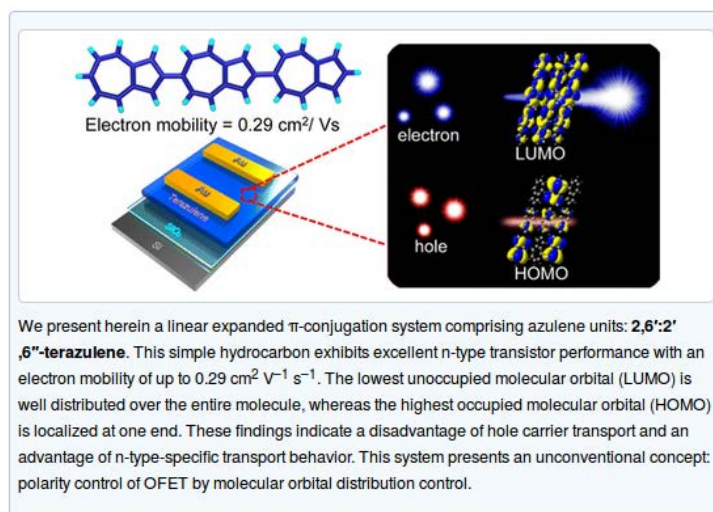


Fig. 5.1-19

El título habla de un transistor FET orgánico de tipo *n* (los portadores mayoritarios de la carga son negativos; los electrones) basado en el control de la distribución de los orbitales moleculares, que se logra ensamblando unidades de azuleno hasta conseguir una distribución apropiada de los orbitales.

El resumen gráfico muestra un modelo molecular del triazuleno sobre el esquema de un transistor del que se amplía imaginariamente una zona en la que se representan los orbitales HOMO y LUMO de varias moléculas. Los LUMO (orbitales vacíos) resultan estar distribuidos por toda la molécula de triazuleno, de modo que permiten una alta movilidad a los electrones por solapamiento de los orbitales de moléculas contiguas. Esto se ha simbolizado mediante una especie de chorro brillante blanco azulado de electrones que atraviesan los LUMO. Mientras tanto, los HOMO, que están localizados en un extremo del triazuleno no se

solapan eficazmente con los de las moléculas vecinas, así que la movilidad de los huecos es mucho más difícil, lo que se simboliza con un chorro rojo mucho más débil.

Discusión del caso 5.1-8: el pentaceno

Adelantándome a la discusión de los casos, es un buen momento para señalar que no será muy sencillo encontrar ejemplos en los que las connotaciones realistas de los orbitales químicos estén tan claras; el artículo, como tantos otros textos, los trata como contenedores de electrones a través de los cuales estas partículas pueden moverse por un material si están unidos (solapan efectivamente). Igual de revelador es el caso de los huecos; un hueco en los HOMO es una vacante en uno de ellos, y el movimiento de los demás electrones saltando a la vacante y dejando otra en el orbital que ocupaban sería equivalente al movimiento del hueco.

También es importante señalar una aparente paradoja: los orbitales LUMO deslocalizados tienen la densidad electrónica repartida por toda la molécula (en realidad por todo el material si el solapamiento es bueno) pero sirven para crear en los lectores la imagen de una corriente eléctrica en un transistor, que siempre nos han hecho ver como un movimiento coherente de partículas. Desde luego, si entendemos los orbitales como contenedores no hay paradoja en esta observación que, de hecho, parece trivial en ese contexto.

En este ejemplo he tratado de combinar múltiples fuentes sobre el pentaceno (e incluso una molécula diferente al final) porque la mayor parte los químicos que lean, por ejemplo a Zimmerman et al. no podrán entender lo que lean aisladamente del resto de su conocimiento sobre las especies químicas y más en particular el propio pentaceno (o el triazuleno).

Los químicos en su formación (y después en su trabajo según estamos viendo) se hallan expuestos continuamente a imágenes (y palabras) como las que hemos visto. Así, es poco menos que inevitable pensar en los orbitales que se solapan como formando canales; rutas para que circulen las corrientes formadas por partículas –los electrones– que producen efectos observables en un transistor. Pero para entender bien los artículos, antes hay que imaginarse cada molécula de pentaceno o triazuleno, como las presentan los modelos moleculares: un conjunto de esferas

conectadas simbolizando los átomos y sus enlaces sobre las que colocamos mentalmente los orbitales...

Y ya ni siquiera hay que imaginarse los enlaces y los átomos porque los vemos en las imágenes que se han obtenido por STM (los átomos) o AFM (átomos y enlaces). Y para llegar a eso, los especialistas habrán empezado comprando una serie de productos químicos y los habrán triturado, puesto en matraces, mezclado con disolventes, calentado, etc¹⁹⁷. para obtener un polvo quizás negro, como el de la figura 5.1-13. Y con ese polvo negro se habrán fabricado muestras apropiadas para un microscopio de fuerza atómica.

Y un día veremos en *Science* el titular “Direct Imaging of Covalent Bond Structure in Single-Molecule Chemical Reactions” (de Oteyza et al., 2013) y después esto:

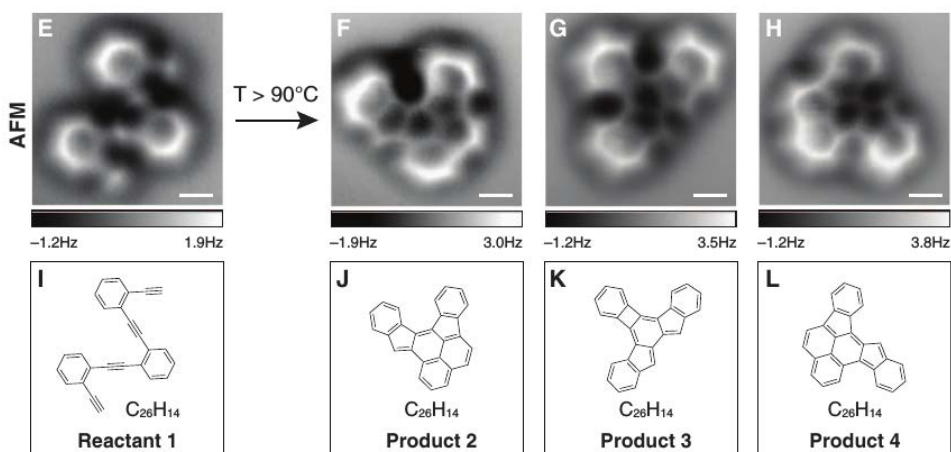


Fig. 5.1-20 Parte de la figura 2 de de Oteyza et al. (2013) en la que se comparan las imágenes por AFM con las estructuras químicas de varias moléculas. F, G y H corresponden a los productos de la reacción de descomposición del reactivo 1 (en E) al calentarlo a más de 90 °C sobre una superficie (100) de plata.

que justifica titulares como “Seeing the Reaction. A molecule is imaged at atomic resolution as it undergoes a chemical reaction”. Y si leemos el artículo, nos encontraremos con los cálculos numéricos propios de la química cuántica ilustrados por esta figura:

197 En muchos de los artículos se dan estos detalles y algún ejemplo hemos visto.

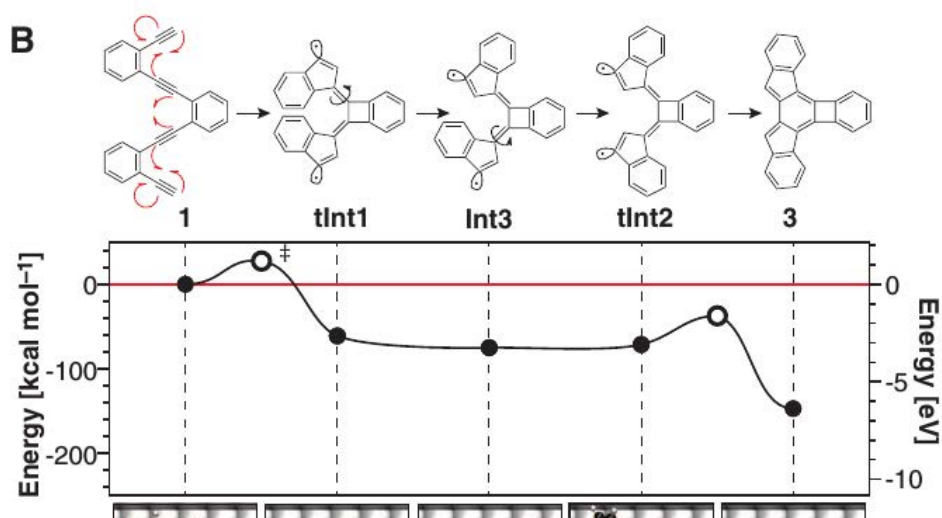


Fig. 5.1-21 Parte de la figura 3 de de Oteyza et al. (2013). Mecanismo de la reacción 1 → 3 y energías asociadas a los pasos calculadas por el método DFT

En la que se usan las fórmulas estructurales clásicas y reaparecen las flechas para indicar el movimiento de los pares de electrones y los lóbulos que simbolizan orbitales ocupados por un sólo electrón (*radicales*).

Y sobre los orbitales (que acabamos de ver empleados como contenedores de electrones y ya que estamos interesados en el pentaceno) podemos leer un artículo en la revista *Science*¹⁹⁸ cuyo título y abstract dicen:

Imaging Bond Formation Between a Gold Atom and Pentacene on an Insulating Surface

A covalent bond between an individual pentacene molecule and a gold atom was formed by means of single-molecule chemistry inside a scanning tunneling microscope junction. The bond formation is reversible, and different structural isomers can be produced. The single-molecule synthesis was done on ultrathin insulating films that electronically isolated the reactants and products from their environment. Direct imaging of the orbital hybridization upon bond formation

198 Que a los autores les parece interesante porque muestra nuevas rutas para controlar la estructura electrónica y la reactividad una clase de moléculas hasta el punto de transformar una molécula con capas cerradas en un radical. En sus palabras: "This engineering of the orbital structure by creating different isomers controls both the nodal structure itself as well as the relative weight of the probability distribution in different parts of the molecule" Es decir, otro artículo más en el que se presume de poder cambiar la estructura de los orbitales.

provides insight into the energetic shifts and occupation of the molecular resonances.

(Repp, Meyer, Paavilainen, Olsson, & Persson, 2006)

y poco más abajo aparece esta figura en la que aparecen imágenes por microscopía de efecto túnel de diversos orbitales del pentaceno ligado o no a un átomo de oro:

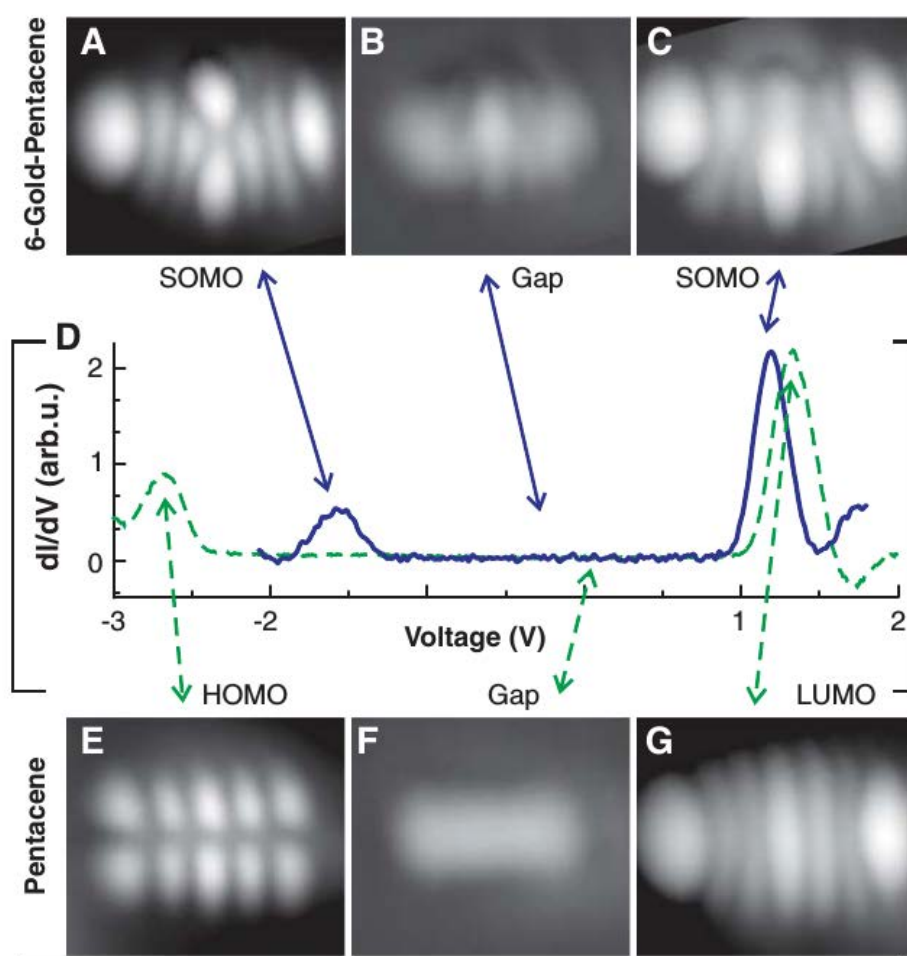


Fig. 5.1-21 Imágenes por microscopía de efecto túnel (bias-dependent STM) de una molécula de pentaceno y un átomo de oro sobre una película de NaCl. En el centro el espectro de la conductividad diferencial (dI/dV) medida [Parte de la fig. 2 de Repp et al. 2006]

En este ambiente tampoco es nada sencillo creer que estas imágenes y otras similares de las que hablamos en el apartado 3.x no sean imágenes de los orbitales. Muchos químicos se dirán “¡Pero si una técnica experimental ha producido una figura como las de los libros de texto y artículos que estudiamos!”

Con todo esto es muy difícil dejarse convencer por un filósofo dedicado a los fundamentos de la física cuántica o un especialista en teoría cuántica de campos de que los electrones *son* las funciones de onda (o manifestaciones de un campo cuántico) o que los enlaces o los átomos o los orbitales no se pueden ver (y a veces nos dirán que ni siquiera *existen* la forma de las moléculas o los orbitales): estamos inundados de palabras e imágenes que nos dicen lo contrario.

Y esas palabras e imágenes harán que sea complicado para casi todos sea utilizar automáticamente la idea mucho menos radical de que las técnicas de imagen de las que hemos hablado no fotografían átomos, enlaces u orbitales, sino que son sensibles a la densidad de carga.

5.3 DISCUSIÓN: COMPARACIÓN ENTRE LOS USOS EDUCATIVOS Y EN INVESTIGACIÓN DE LAS REPRESENTACIONES GRÁFICAS DE LOS ORBITALES

5.3.1 Tipos de representaciones gráficas de orbitales y su función

Los casos y ejemplos que acabo de presentar sugieren en primer lugar que las representaciones visuales de orbitales que se emplean en investigación son de tres tipos¹⁹⁹:

- i. **Isosuperficies** (superficies de contorno) de funciones de onda de varios tipos **calculadas** mediante diversos métodos de química cuántica computacional.
- ii. **Orbitales atómicos estilizados** (generalmente de tipo *p* y con mucha menos frecuencia *d*) muy similares a los que se emplean en la enseñanza.

¹⁹⁹ Y una inspección visual de los índices y abstracts gráficos de *Nature Chemistry*, *Angewandte Chemie* y *JACS* desde 2009 no permite descubrir otros diferentes.

- iii. **Imágenes** de orbitales²⁰⁰ reconstruidas por diversos métodos experimentales (STM en el caso 8, por ejemplo).

En cuanto a la función, las dos primeras clases se utilizan generalmente con propósitos interpretativos, normalmente para estudiar la estructura electrónica de las moléculas y más particularmente los enlaces de las especies químicas de manera estática (estructura) o dinámica (reactividad). Se usan de manera muy amplia al menos desde el artículo *The Conservation of Orbital Symmetry* de Hoffmann y Woodward (1968). He reproducido dos de sus ilustraciones como mi figura 3.3-12.

El tercer tipo, las *imágenes de orbitales* está presente por su interés intrínseco y, cada vez con más frecuencia, para comprobar experimentalmente el resultado de manipulaciones sobre las especies químicas (hay un ejemplo al final del caso 5.1-8. Ver figura 5.1-21, que los autores emplean para mostrar, entre otras cosas, el efecto de un átomo de oro sobre la estructura electrónica del pentaceno).

La gran diferencia con los casos de enseñanza es la ausencia en investigación de representaciones elementales genéricas como las superficies de contorno de los orbitales atómicos y los orbitales híbridos²⁰¹ (y las animaciones cualitativas que se construyen con ellas). Todas ellas, quedan sustituidas por orbitales calculados numéricamente para cada caso²⁰² o, cuando se usan como parte de un razonamiento cualitativo, por las representaciones más simples posibles²⁰³ que conservan únicamente los rasgos mínimos (el caso 5.1-5 y su figura, la 5.1-7 son un buen ejemplo).

Finalmente, en términos generales, podría decirse que en la enseñanza los tipos i y ii suelen quedar fundidos en uno solo, especialmente en los niveles menos avanzados, puesto que no se

200 Esta clasificación no prejuzga en la discusión de si lo que se reproduce en este caso es el orbital o alguna cantidad más universalmente considerada como observable como la densidad de carga electrónica. Se ha hecho teniendo únicamente en cuenta lo que declaran los autores de los artículos.

201 A menudo con efectos (sombreado, etc.) que sugieren la tridimensionalidad.

202 En lugar de usar los orbitales genéricos de una reducida “caja de herramientas” común a cualquier especie. Con todo, la diferencia no es tan radical puesto que los orbitales híbridos elementales también se pueden obtener como resultado de un cálculo cuántico.

203 Que, curiosamente, están menos presentes en la enseñanza elemental que en la mas avanzada.

calculan los orbitales para cada caso ni se emplea el arsenal de orbitales diferentes de los que dispone la investigación.

Aparte del empleo simplemente *ilustrativo* de los orbitales en la enseñanza de la química general, el uso de los orbitales es similar: el estudio de la estructura electrónica de las moléculas en sus aspectos estático y dinámico.

5.3.2 Rasgos del uso de los orbitales

Al comparar todos los casos y ejemplos presentados en los dos últimos capítulos destaca algo que quizá no era previsible: los rasgos propios del uso de los orbitales en enseñanza (incluso introductoria) de la química y en investigación tiene muchos puntos en común.

Estos rasgos ya han sido estudiados para los orbitales en la enseñanza al final del capítulo anterior

i. Los orbitales como contenedores

Este rasgo, que ya se reveló como ubicuo en los casos de enseñanza es también generalizado en investigación (por ejemplo, aparece en *todos* los casos de este capítulo en los que tiene sentido. Ver también la figura 3.3-12). Como en la enseñanza, se ve reforzado continuamente por la interacción verbal – visual: junto con representaciones de los orbitales en cuyo interior se colocan dos puntos o flechas que simbolizan a los electrones y las flechas (de otro tipo) que simbolizan su movimiento aparecen palabras y expresiones del tipo “ocupación”, “orbitales llenos” o “vacíos”, etc. que van en el mismo sentido.

ii. Realismo

No es una categoría independiente de la anterior. De hecho, uno de las características que confiere rasgos realistas a los orbitales es su papel como contenedores (y el lenguaje asociado)²⁰⁴. Además del caso 8 en el que los autores hablan

204 Y no, por ejemplo, como funciones de un espacio abstracto de la que se puede extraer información.

directamente de conseguir imágenes de orbitales²⁰⁵ (y también de los enlaces), hay también señales más sutiles.

Por ejemplo, al menos en dos casos (1 y 8, fig. 5.1-21) hay una figura en la que la gráfica de un resultado experimental marca claramente a una representación visual de orbitales como su consecuencia. En otros casos, como el 5.1-7 (fig 5.1-11), “los orbitales se aproximan” y se forma un enlace. En resumen, prácticamente todas las representaciones de orbitales tienen connotaciones realistas.

La búsqueda generalizada de interpretaciones clásicas a los resultados de los cálculos en forma de enlaces localizados también apoya al realismo; un buen síntoma de que eso es así es la superposición de modelos moleculares sobre *imágenes* de orbitales o de enlaces. Ver el caso 8, en el que ya se han dado algunos más detalles en este sentido.

iii. Interacciones por contacto (solapamiento, interferencia constructiva/destructiva)

El modelo estilizado de formación de enlaces que vimos en la enseñanza se emplea frecuentemente en química cuántica de forma muy similar: si hay solapamiento hay interacción y, considerando el signo de la función de onda, formación de enlaces (ver por ejemplo los casos 1, 5 y 7, que son particularmente claros). No es anecdótico que la receta para la formación de enlaces de emparejar lóbulos de orbitales “claro con claro y oscuro con oscuro” se emplee en varios de los casos analizados (aunque basta con hacerlo gráficamente, sin enunciarla explícitamente, que para eso está la enseñanza).

²⁰⁵ Como ha sucedido en múltiples casos desde 1999. Los títulos de los artículos y, en su caso, los titulares de los medios de comunicación de masas siguen siendo similares a pesar de los múltiples avisos de especialistas como Scerri (2000, 2002).

6 Conclusiones

Como medio de establecer las conclusiones voy a responder a las tres preguntas que me hice en la introducción (las dos primeras se pueden contestar simultáneamente). Doy las respuesta desde el marco que me planteé en esta tesis, los estudios de caso, complementados con el análisis de la literatura pertinente.

Pero antes una cuestión de procedimiento:

Utilidad de los estudios de caso de representaciones gráficas

En primer lugar, considero establecido por la riqueza de los resultados que las representaciones gráficas son tan reveladoras como había supuesto antes de empezar. Su estudio paralelo con el texto saca a la luz unos usos coherentes en la enseñanza y la investigación (y por tanto, podríamos decir en toda la química) muy relacionados con el carácter realista y pragmático de la disciplina según la ven muchos filósofos de la química y químicos de inclinación filosófica.

RESPUESTA (CONJUNTA) A LA SEGUNDA PREGUNTA

¿Cuáles son las diferencias entre los orbitales de la física cuántica y los orbitales químicos?

En la discusión del último capítulo hemos caracterizado los orbitales químicos a través de los casos de educación e investigación. En resumen, los orbitales químicos son contenedores *localizados* que heredan de la mecánica cuántica su carácter extenso (ni siquiera en química pueden los electrones ser *únicamente y siempre* puntuales...), su energía cuantizada y su capacidad (por el principio de Pauli).

Además, los orbitales químicos interactúan por contacto (debe ser eficaz<. hay que tener en cuenta la fase) con transferencia de electrones, dando lugar a reacciones químicas

Esta interpretación de los orbitales se deriva indudablemente de la mecánica cuántica, pero a través de un proceso complejo de inserción en la química estructural clásica, que cambia fundamentalmente el significado de las funciones de onda: En definitiva **los orbitales químicos no son las funciones de onda de la mecánica cuántica**, al menos por dos motivos:

En estos modelos químicos los electrones son partículas puntuales clásicas, que pueden, por ejemplo, entrar a un contenedor vacío. En mecánica cuántica la relación entre electrón y su función de onda es mucho más íntima (aún sin entrar en debates interpretativos o en teoría cuántica de campos). La función de onda, a diferencia de los orbitales químicos que están disponibles como contenedores evoluciona continuamente con el electrón según la ecuación de Schrödinger; el electrón no puede entrar, ni salir de ella...

Los sistemas con más de un electrón (o sea, todo lo que no sea un átomo o molécula hidrogenoide y además *aislado*) tienen funciones de onda colectivas para los electrones, que son partículas perfectamente indistinguibles en mecánica cuántica aunque no en química, donde los electrones se individualizan y se sigue su trayectoria). La aproximación orbital es eso, una aproximación que se usa *siempre* que se interpretan los resultados, incluso en DFT que en principio no tiene orbitales.

Las características fácilmente visualizables e intuitivas de los orbitales químicos son las que les dan su poder explicativo, pero en todo caso, también hay que tener en cuenta que en la química conviven modelos aparentemente contradictorios. Así, si en alguna circunstancia hay que tener en cuenta la interferencia de la que los contenedores no son capaces, los químicos la tendrán en cuenta. Un químico es muy capaz de obtener funciones de onda mediante cálculos perfectamente estándar en mecánica cuántica y *después* saltar a una interpretación de los cálculos mediante orbitales químicos que es la que los dota de sentido, de sentido *químico*.

RESPUESTA (CONJUNTA) A LAS DOS PRIMERAS PREGUNTAS

¿Deben los educadores atender a los criterios de la teoría cuántica a la hora de emplear los orbitales en la enseñanza de la química?

¿Habría que renunciar al uso de los orbitales con sus adherencias realistas para tratar el enlace químico y otros temas relacionados?

Una parte de la respuesta viene de la filosofía de la química, la segunda se deriva de los estudios de caso.

Entre los filósofos de la química hay un consenso generalizado sobre la autonomía epistemológica de la química. Desde este punto de vista (razonable para un profesor de química) no hay motivo para rechazar los orbitales químicos.

Además, de los estudios de caso de investigación se desprende con claridad que el uso de los orbitales químicos es común entre los profesionales de la química y se puede incluir entre las herramientas interpretativas de la FMT y modelos similares en virtud de su fecundidad y su poder explicativo.

Particularmente importantes son los ejemplos en los que los químicos declaran abierta y conscientemente el uso que hacen de los modelos. El caso de McBride (4.3-13) es muy fuerte [la naturaleza de la densidad de carga, los computadores los orbitales moleculares y nosotros, los químicos, los orbitales híbridos y los enlaces por pares de electrones localizados, como Lewis]. En el mismo sentido se puede mencionar la respuesta de Zuo a Scerri a raíz de las críticas de este último al anuncio de la supuesta observación de orbitales (Zuo et al., 2001).

En cuanto a la enseñanza secundaria, campo en el que yo más me puedo plantear influir, no está claro que entre los profesores haya una conciencia generalizada de que la relación entre la mecánica cuántica y la química sea problemática y deba ser estudiada. El análisis de los casos de enseñanza secundaria y la evidencia anecdótica personal (pero no por ello inválida como indicio) sugieren que puede haber bastante confusión e modelos entre los profesores

En todo caso, el uso de estos modelos químicos en la enseñanza se debería declarar explícitamente (**no** es mecánica cuántica) y contrastar con otros modelos (digamos de las físicas clásica y

cuántica) porque de lo contrario se corre el riesgo de la confusión de modelos y las concepciones alternativas que han sido denunciadas.

Creo que una acción imprescindible en formación del profesorado es hacer explícitos estos modelos y lo que la filosofía de la química y la investigación didáctica dicen sobre ellos.

Para poder dar una respuesta final, hay que sopesar el riesgo de confusión de modelos y concepciones alternativas (y la dificultad de sobreponerse a ese riesgo) con la enseñanza de un modelo que está en el corazón químico de la química y las ventajas de mostrar en la ciencia escolar la pluralidad de modelos que existe en la ciencia tal como se practica.

Madrid, 5 de noviembre de 2015

If we shadows have offended,
Think but this, and all is mended,
That you have but slumb'ered here
while these visions did appear.
And this weak and idle theme
no more yielding but a dream,
Gentles, do not reprehend.
if you pardon, we will mend

Orbitals in chemical education. An analysis through their graphical representations

Cite this: *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2014, 15, 311

Francisco Barradas-Solas^{*ab} and Pedro J. Sánchez Gómez^a

Students' understanding of the orbital concept has been subject to considerable research and debate and often found at variance with a quantum mechanical ideal. Could it be the case that orbitals as actually used by practising chemists in teaching and research also differ from that ideal? Our experience shows that this might often be the case. Through a series of examples of pictorial representations of orbitals found in textbooks and other educational materials, as well as in research papers, we argue that this is a common situation, which deserves to be stated explicitly. We point out that, in particular, there is a way in which orbitals are frequently employed deeply rooted in chemical thinking and compatible with a classical (in the sense of pre-quantum) approach. Many chemists employ quantum-like terms, and rely on concepts that look quantum, such as 'orbital', but they actually play on the well-known ground of the classical structural ideas that can be traced back to the work of pioneers like Cannizzaro, Kekulé, or van't Hoff. We maintain that given the fundamental role of these semi-classical ideas in chemistry, it is nothing but natural to treat them in an equivalent fashion in chemical education.

Received 12th January 2014,
Accepted 1st June 2014

DOI: 10.1039/c4rp00023d

www.rsc.org/cerp

Introduction

Why study visual representations?

Orbitals, a special type of mathematical functions used in the quantum description of the state of an atom or a molecule, play an important role in chemistry, which is consistent with the widely held† view that quantum mechanics lies at the foundations of chemistry (see for example Dirac, 1929 or Weinberg, 2003; p. 212).

The role played by orbitals in the formalism of quantum chemistry is far from being obvious. Solving the Schrödinger equation is a rather complex mathematical enterprise for almost every system of interest in chemistry. There are hardly a dozen model systems for which analytical solutions of the Schrödinger equation exist, and only one of them – the hydrogen atom – is of any relevance in chemistry. To obtain a wave function for any other *realistic* chemical system approximations must be adopted.

When it comes to molecules, a first simplification consists of factorizing the global wave function in a nuclear and an electronic part:

$$\Psi = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{nuc}}$$

This factorization is usually known as Born–Oppenheimer approximation. It enormously simplifies the resolution (and the chemical interpretation) of the Schrödinger equation, but further approximations are still required. The most popular one is to expand the electronic Ψ_{el} on the basis of mono-electronic functions. For a system with N electrons, such an approximation can be expressed as

$$\Psi_{\text{el}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N)$$

These approximations are known for obvious reasons as independent electron models.‡ These functions $\phi_n(r_n)$ are called *orbitals* in the language of quantum chemistry. Further approximations are usually required, but the basic pattern is almost always the one we have already presented.

Thus, the suitable framework for properly understanding these orbitals is that of quantum mechanics. On the other hand, quantum theory is noted for its highly non-intuitive character, so it is not surprising that a number of studies have called into question the usage of quantum mechanical concepts in introductory chemistry courses (including Tsaparlis, 1997; Coll and Treagust, 2001; Taber, 2002, 2004; Taber and Coll, 2003; Papaphotis and Tsaparlis, 2008a,b; Stefani and Tsaparlis, 2009 or Tsaparlis and Papaphotis, 2009).

‡ In order to comply with the requirement of antisymmetry, the actual wave function is somewhat more complex. In quantum chemistry the usual way to introduce this is through a Slater determinant; a mathematical construction that preserves the norm of the wave function.

^a Departamento de Didáctica de las Ciencias Experimentales, Universidad Complutense de Madrid, c/ Rector Royo Villanueva, s/n (Edificio La Almuneda), 28040 Madrid, Spain. E-mail: fbarradas@educa.madrid.org

^b Centro de Intercambios Escolares de la Comunidad de Madrid, Spain

† And widely contested too. Erduran and Scerri (2003) touch upon this subject and its implications for education.

Tsaparlis and Papaphotis (2002) went even further asking whether “quantum-chemical concepts are suitable for secondary students”, a question for which Sánchez Gómez and Martín (2003; p. 141) found a majority of negative answers in a survey of the literature. §

The above-mentioned analyses find that students often use quantum concepts, in particular that of the orbital, in a classical way or, more generally, that “the learners’ mental models [are] simple and realist in nature” (Coll and Taylor, 2002). By ‘realist’ these authors mean that, in particular, mathematical quantum orbitals are thought of as actually existing physical objects. Most students, according to this line of argument, would believe that, for example, an isolated carbon atom has four hybrid sp^3 orbitals distributed in a tetrahedron-like way around its nucleus. ¶

Some authors talk about *alternative conceptions* or *misconceptions*, in particular about orbitals, which must be dealt with (for instance, Papaphotis and Tsaparlis, Taber or Coll and Taylor). Others (notably Gillespie *et al.* 1996) argue for the inadequacy of orbitals in introductory chemistry like this: quantum mechanics is conceptually difficult, so most introductory level students will be unable to grasp it properly, therefore orbitals are not to be taught in introductory chemistry courses.

Those trains of thought do have a solid internal logic, but on the other hand, as we shall see later, chemists do employ routinely their own version of orbitals, termed *chemical* by Scerri (2000). Chemical orbitals lie at the very core of structural chemical reasoning and share with students’ alternative conceptions some elements; notably a good measure of classical “realism”. The paradoxical conclusion would be that in order to teach chemistry you cannot employ common chemical arguments. ||

Ramsey (1997) happily called Folk Molecular Theory (FMT) the jumbled complex of ideas that informs the thought of chemists about the quantum realm. This unconventional mixture of classical and quantum concepts has proved solidly useful in guiding chemical practices for decades. The concept of orbitals as akin to classical physical objects is part of FMT, and it is instrumental in the way most chemists** think about molecular structure (for a more education-centered approach see, for example, Sánchez Gómez and Martín, 2003 or Taber, 2009; p. 236). In other words, if one gives up any a priori pretension of reducing chemistry to physics, chemical orbitals can be as legitimate a tool as any other in order to make sense of the molecular structure. The question would be then if such a conceptual approach is actually being taken by chemists, and,

in particular, if it is the way chemical concepts are actually being taught. To probe into this, we shall focus on the above-mentioned idiosyncratic usage of orbitals through examples of their visual representation in the research and educational literatures.

It is not our aim in this perspective to make a thorough statistical analysis of the literature. Instead, we will assume that the answer to the previous question is yes, as a random walk through the literature, both technical and educational will show to the educated eye.

An appendix to this paper lists commented references to further examples, along with the criteria we have used to select those included in its body.

The visual dimension of science and science learning (Giere, 1996; Ramadas, 2009), and particularly chemistry (Hoffmann and Laszlo, 1991; Habraken, 1996, 2004; Weininger, 1998), has long been recognised as central to learning and research. It has been held that “visualization is of [models], and produces models” (Gilbert, 2005. See also Gilbert, 2008) and the development of models and their representations are crucial in the production of knowledge. Examples that go beyond the classic one of Kekulé and the benzene ring can be found in Hoffmann and Laszlo (1991). Markedly visual models also play central roles in the dissemination and acceptance of that knowledge: for example, that of the double helix of DNA has now reached iconic status, such that radically stylized versions of them are widespread and instantly recognized.

This quest for visualization has got into the very core of the realm of quantum chemistry, as evidenced by the appearance of the alleged first direct experimental picture of orbitals with the words “orbitals observed” in large bold letters in the front page of *Nature* (Humphreys, 1999, reporting Zuo *et al.*, 1999). †† This is not a surprising situation since graphical representations, and in particular, pictorial descriptions of orbitals have been common in the chemical literature since the very beginning of quantum chemistry. Zuo’s and later papers are relevant precisely because they have been read as revealing something that the chemists have known for a long time. Orbitals are shown as actual physical objects, which is the way most chemists use them in their everyday scientific practice. The fact is that the interpretation of all those results requires a good deal of quantum mechanics, and it is not at all obvious that they show orbitals as actual existing physical entities. See, for instance, Scerri (2002) and Mulder (2011).

In this paper we shall approach the usage of orbitals in visual representations employed in structural chemistry argumentations, showing through examples that, in this framework, they are used as physical objects, far from their mathematical origins.

Orbitals in chemical discourse

In the educational literature. Graphical representations of orbitals are easily found in any chemistry textbook (either general, organic or inorganic and even at the secondary

§ Though, as they say, “this is actually a mirage: though implicitly, many (most?) textbook authors and curriculum programmers are in favour of the use of orbitals for introducing chemical theory. For they include the issue not only in college chemistry courses, but even in the (upper) secondary education in many countries.”

¶ A tendency reinforced by classroom orbital overlap analogies such as “Shake For Sigma, Pray For Pi” (Dicks, 2001).

|| Note that we are not suggesting that students’ alternative conceptions should be embraced, but the fact that they share some elements with chemical orbitals should surely be considered.

** Outside quantum chemistry departments.

†† The beginning of a series of such observations – many of them reported, for instance in Smeenk (2013) – of which the last might be that of Stodolna *et al.* (2013).

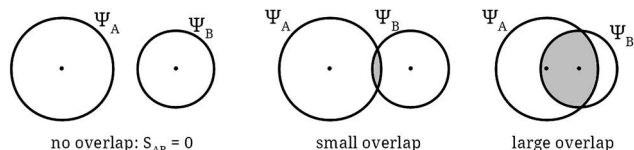


Fig. 1 Overlap integral for two orbitals.

education level). They are used both to represent structures and processes, the latter being even more relevant to our present purposes. Reaction mechanisms and bonding schemes are perhaps the most salient examples of these processes. They are also widely used in the research literature in a consistent way that is actually not essentially different from that of education and that comprises a small number of models of which more will be said later.

Mathematical versus “chemical” use: ontological change. In this subsection we shall present a series of examples of the way chemists usually employ orbitals in their structural reasoning. We shall focus on how the original mathematical meaning of the term “orbital” changes into something completely different.

In some educational texts, graphical representations of orbitals are used to illustrate qualitatively a calculation that is explicitly performed. A particularly clear early example can be found in Fig. 3.5 of the widely influential book^{‡‡} *Valence*, by Coulson (whose first edition dates from 1952) of which our Fig. 1 is a modern version.

The purpose of this figure is to illustrate the rough features of the contribution of the overlap integral (S_{AB} in the figure) to the energy of a molecule. In a more quantitative way, similar images (see our Fig. 2, after Fig. 4 from Coulson, 1952) are used to support the verbal reasoning about the fact that the value of some of these overlap integrals is zero due to symmetry reasons.

This kind of diagram is still used today in a very similar way. See e.g. Atkins (1992; p. 398) or Magnasco (2004). Nevertheless, in most cases, this close and explicit connection between the diagrams and the calculation is not present; therefore orbitals or, rather, their graphical representations might begin to acquire quasi-material status. Their interaction on the surface of the paper or the screen can be interpreted by learners as reflecting what actually happens to atoms and molecules.

This, which, as we shall see, is even clearer in animations, can be perceived in a typical example, which appears with very little variation in many texts, taken from a video lecture from the Coursera MOOC “Introductory Organic Chemistry – Part 1” (Moore *et al.* 2013). The fact that it is a lecture from a MOOC makes this example presumably close to actual classroom practice.

The objective of this short unit is to connect the language of frontier orbitals with the electron flows of classical chemistry. In the beginning, the instructor states that “reactions in organic chemistry can be described by the interaction of a filled orbital together with an empty orbital” and by the end, the role of orbitals is to act as mere receptacles for electrons acting as classical particles responsible for the formation of bonds *via* their electrical interactions. This is the sequence in which this transformation occurs:

^{‡‡} Studied in depth by Simões (2004, 2008).

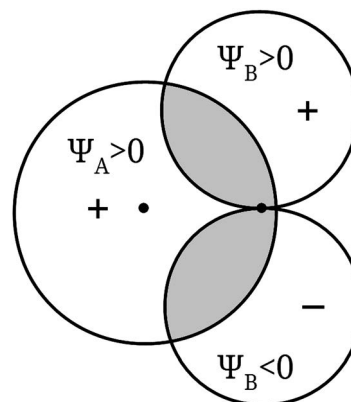


Fig. 2 A diagram used to illustrate the vanishing of the overlap integral for symmetry reasons when Ψ_A is an s orbital and Ψ_B is a p orbital.

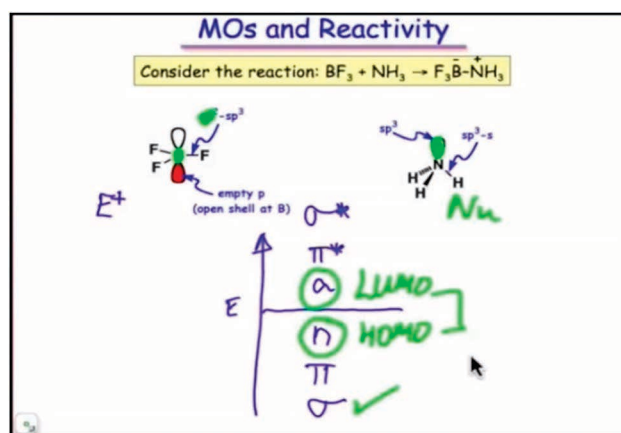


Fig. 3 Molecular orbitals (HOMO and LUMO) in the reaction $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{B} - \text{NH}_3$. A still from time 4:03 in video lecture 4.11 from Moore *et al.* (2013).

1. (Fig. 3) The frontier orbitals (HOMO and LUMO) for the reaction $\text{BF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{B} - \text{NH}_3$ are identified with the aid of a molecular orbital diagram.

2. At this point (Fig. 4) those orbitals are identified with the source and sink of a flow of electrons which is at the base of the classical arrow convention.

3. Finally (Fig. 5), the connection with the curved arrow convention has been established. The orbitals disappear or rather are transformed into containers for electrons (source and sink; this had been hinted at from the beginning, since the talk of empty and filled orbitals) whose flow is what remains of orbital overlap. Arrows represent *in classical terms* the motion of electrons during the formation and breaking of bonds. From now on, the interaction of frontier orbitals can be visualized classically.

It must be noticed that only a brief and rather simplified presentation of the quantum background of orbitals is provided in previous chapters. §§ This example and many others

§§ Mainly in video lectures 1–12 (Moore *et al.* 2013) where the presentation stresses heavily the geometry of orbitals over their mathematical aspects.

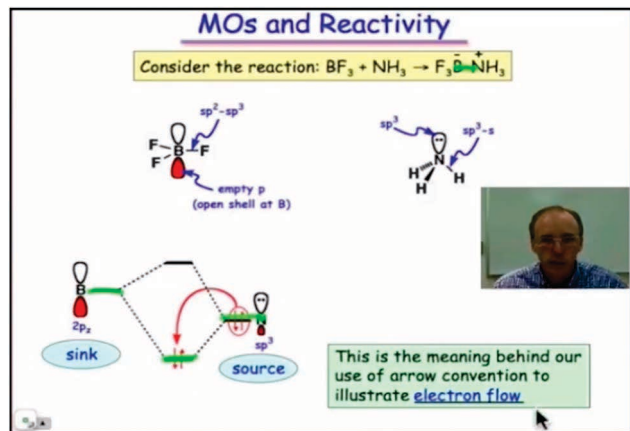


Fig. 4 Frontier orbitals (HOMO and LUMO) identified as the source and sink of electrons. A still from time 4:32 in video lecture 4.11 from Moore et al. (2013).

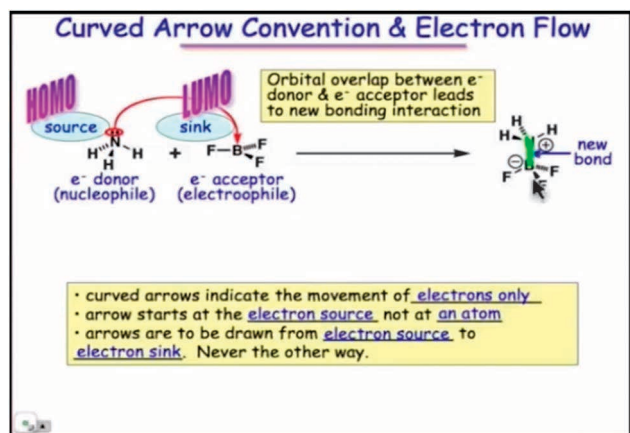


Fig. 5 Frontier orbitals as electron containers (source and sink of flow). A still from time 5:07 in video lecture 4.11 from Moore et al. (2013).

are presented without any explicit reference to a full quantum argument, which can only be the case, as the examples in fact clearly are beyond the set of physical systems available for a full quantum treatment.

The education of most chemists does not include a rigorous approach to these techniques (Woodward–Hoffmann rules through perturbation theory, Hückel methods...) so, in the end, what is used and remembered is just the rules without the small print.^{¶¶} We find another such example in a popular introductory university chemistry textbook, Siska (2006), whose Section 18.5 is devoted to the Diels–Alder reaction^{|||} as an example of the use of molecular orbitals in the study of organic reactions. The *Frontier Molecular Orbital Model*^{***} is presented

^{¶¶} Approximate status, range of validity, exact technical meaning of all terms involved.

^{|||} A conjugate addition reaction of a conjugated diene to an alkene (the dienophile) to produce a cyclohexene. The simplest example is the reaction of 1,3-butadiene with ethene (ethylene) to form cyclohexene.

^{***} Summarily introduced earlier in their Section 7.2.

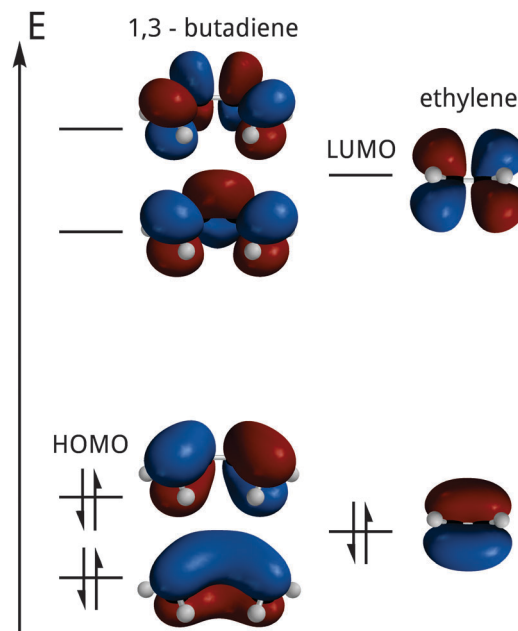


Fig. 6 Frontier molecular orbitals (HOMO–LUMO) for butadiene and ethylene.

to “supplement, and in some cases replace the curly-arrow ‘electron pushing’ picture” (Siska, 2006, p. 700. The emphasis is ours).

The first figure of the section (Siska, 2006; Fig. 19.5, corresponding to our Fig. 6), superimposed on an energy diagram,^{†††} depicts the most relevant orbitals (HOMO–LUMO and their closest neighbours) of the two molecules, whose reactivity is under study. Each of the two possible signs or phases is represented by a different colour.

After identifying the HOMO and the LUMO, the phase (or sign) matching requirement for both orbitals is qualitatively introduced and applied to its interaction (see Fig. 7).

It should be noted that after orbitals have been introduced in simple cases and with all due caution^{§§§} in this textbook (Siska, 2006, ch. 3), they reappear almost exclusively through their boundary surfaces (which is common practice in many texts) in a way that conveys the idea of an identification between the orbital and its graphical representation as a well-defined region in space. Consequently, interactions between chemical species are ready to be reified as the overlapping and merging of those regions.

All of this is even clearer in two further examples. The first one, in a set of online lecture notes for an advanced general chemistry course taught at New York University (Tuckerman, 2011) which uses those same two figures. The text points at Fig. 7 stating that “The interaction between these orbitals is

^{†††} Analysed by Woody (2000) from a viewpoint not dissimilar to ours.

^{§§§} Fig. 6 and 7 have been drawn by the authors from elements by Ben Mills in the public domain: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Butadiene-pi-MOs-Spartan-3D-balls.png>.

^{§§§} i.e., According to standard elementary quantum mechanics.

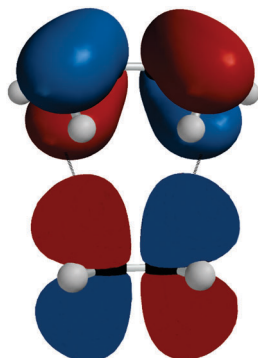


Fig. 7 Interaction between the LUMO of ethylene and the HOMO of butadiene (corresponding to Siska, 2006, Fig. 19.6).†††

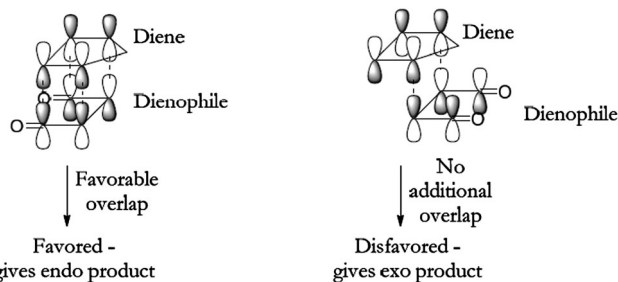


Fig. 8 Molecular orbital theory explanation of the *endo* selectivity (University of Colorado at Boulder (n. d.)).

shown in the figure below. The figure illustrates that they must be combined so as to lead to constructive interference between the lobes".

The second example can be found in the accompanying documentation for a laboratory exercise from the Chemistry and Biochemistry Department of the University of Colorado at Boulder (Fig. 8). Readers are told to "notice the favorable overlap (matching light or dark lobes)".

These examples show a line of reasoning strikingly similar to classical chemistry, where bond formation is due to interaction between the outer electrons of the reactant species even if, according to orthodox quantum mechanics, there is no correspondence between concrete electrons and orbitals due to the indistinguishability of identical particles.

In the research literature

To show that the usage of graphical representations of chemical orbitals is not restricted to the educational practice, but widespread in research as well, let's present a typical example (Kobori *et al.* 2009) from the *J. Am. Chem. Soc.* (Fig. 9):

It is remarkable that this figure doesn't appear as such in the body of the paper, but in the journal index with graphical abstracts. This is another indication of the visual character of chemistry, which is being reinforced by the recent developments in computer science that make visualization and calculations easier than ever.

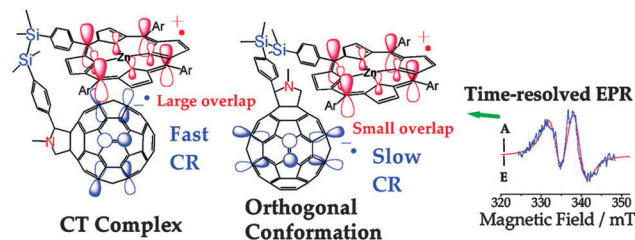


Fig. 9 For the formation of a complex (left), the overlap between SOMOs (Singly Occupied Molecular Orbitals) must be "large". Reprinted with permission from Kobori *et al.* (2009; graphical abstract). Copyright 2009 American Chemical Society.

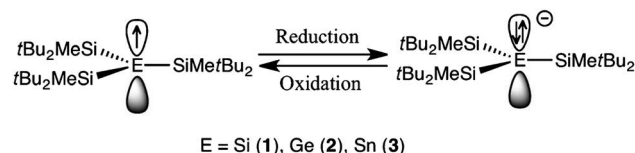


Fig. 10 Reversible electrochemical anodic reduction-oxidation process of radicals 1–3 (Maruyama *et al.* 2014, Scheme 1).

Scheme 1 in Maruyama *et al.* (2014) is another example of the usage of visual representations of chemical orbitals in research papers. Here, as in Fig. 4, orbitals are used as mere containers for electrons (represented as arrows) (Fig. 10):

Even in theoretical papers, such as Chen *et al.* (2014) can we find chemical orbitals visually represented. This final example features again orbitals as receptacles for electrons, whose motion is represented by a curved arrow (Fig. 11):

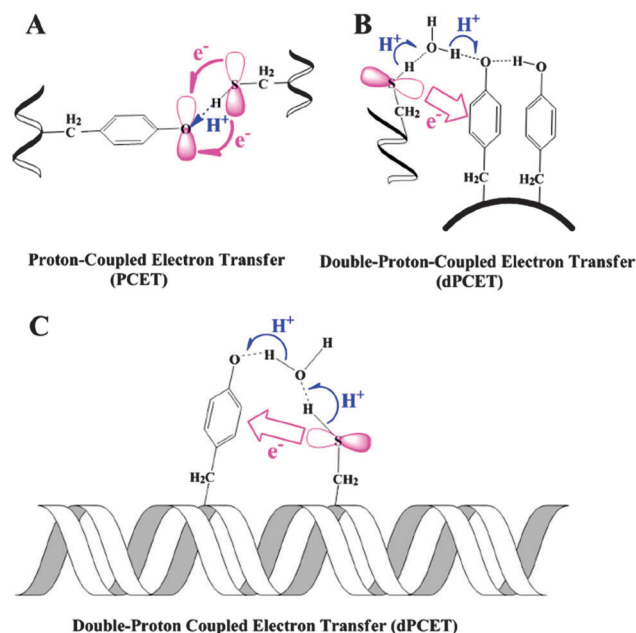


Fig. 11 Different mechanisms for the proton/electron transfer reactions from Cys to Tyr* in proteins with various microstructures. Reprinted with permission from Chen *et al.* (2014; Scheme 1). Copyright 2014 American Chemical Society.

Animations in the graphical representation of mechanisms of bonding and chemical reactions

The two main themes in chemistry are, arguably, structure and reactivity and although the representation of the former *via* orbitals has remained essentially unchanged since the 1940s, the representation of processes is evolving rapidly thanks to the use of computer animations. Whereas paper only lends itself readily to the static representation of the initial and final states and perhaps some small number of discrete steps, computer animations showing a continuous time evolution make possible what we might call a *narrative* dimension that could change significantly its status, according to the studies in educational theory. See *e.g.* Avraamidou and Osborne (2009)^{††††} or Berger (2009, p. 55) for a wider perspective.

We can take as a representative example the formation of ethene starting from two methyl radicals as presented in the companion website^{||||} of a well-known general chemistry textbook (Tro, 2007):

<http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/4974/5093961/emedi/ch10/AAEDKKK0.html>

As in previous examples, this animation shows the physical overlap of orbitals in the methyl radicals as the key in the formation of the new molecule, but now we can see how first the atomic orbitals change as the carbon atoms get closer (stage 1) into hybrid orbitals (stage 2), which then overlap, giving rise to the bonds which are responsible for the formation of ethene (Fig. 12).

It seems obvious to us that this animation does convey the impression that the formation of hybrid orbitals is an actual physical process somehow related to the proximity of two carbon atoms when all that can be said from the viewpoint of orthodox quantum chemistry is that hybrid orbitals are mathematical constructs built in order to fit to the known geometry of a molecule.^{****}

As for the second part of the process (stages 3 and 4, in Fig. 13 below), the overlap that gives rise to sigma bonds is represented by little more than the juxtaposition of the newly formed hybrid orbitals. The lateral overlap giving rise to pi bonds is harder to depict, as it involves the yellow lobes representing hybrid orbitals that cannot touch in the previous step, so their interaction is suggested to occur by the appearance of a purple surface joining them.

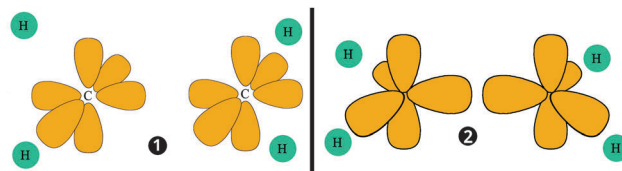


Fig. 12 Formation of hybrid orbitals of carbon (right) from atomic orbitals.

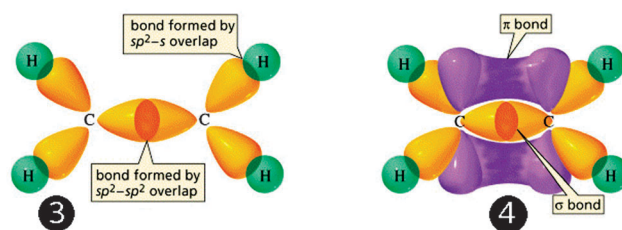


Fig. 13 Overlap of hybrid orbitals leads to the formation of ethane. (Adapted from UC Davis' *Chemwiki*,^{††††} licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0 United States License).

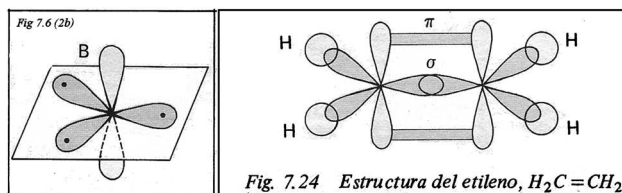


Fig. 14 The structure of ethylene according to Morcillo and Fernández (1983) ©Editorial Anaya.

Animations like this one^{††††} are built out of static figures and are not very different from an ordered series of snapshots (the figures found in texts) joined by interpolation rather than by computing from a mathematical model; note the striking similarity between this last example and some figures from a high school textbook (Morcillo and Fernández, 1983) from which the authors, along with many Spanish scientists, learnt the rudiments of molecular structure in the 1970s and 1980s (Fig. 14).

Conclusions

Figures and animations representing orbitals and their attendant concepts are ubiquitous in introductory texts, class notes and websites maintained by publishers, universities or teachers for advanced secondary and beginning university students and the same happens in the research literature for the relevant fields. Through them, students are exposed – in what for many will be their last contact with the subject in formal education – to a simplified, semi-classical and intuitive narrative which

^{††††} Though they define narrative rather narrowly as “fictional written text”, there are significant shared elements between those and animations.

^{||||} http://wps.prenhall.com/esm_tro_chemistry_1/ Our example is Media 10.07, which can be found at <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/4974/5093961/emedi/ch10/AAEDKKK0.html>, accessed 22 December 2013.

^{****} As Grossmann says in *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms* (Grossmann, 2003): “organic chemists use the concept of atom hybridization to rationalize and understand molecular shape. The concept of hybridization is itself a strange hybrid of Lewis theory and molecular orbital (MO) theory, and there are serious questions about its basis in reality. Nevertheless, organic chemists use hybridization almost universally to rationalize structure and reactivity, because it is easy to understand and apply, and because it works!”

^{††††} UC Davis' *Chemwiki*: the Hybrid Orbital Model, available in http://chemwiki.ucdavis.edu/Under_Construction/chem1/Chemical_Bonding_and_Molecular_Structure/The_Hybrid_Orbital_Model, accessed May 2014.

^{††††} Or this, related to Chang and Goldsby (2013): http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/animations/chang_7e_esp/bom5s2_6.swf

cludes the messy details of a series of models involving at times quite drastic approximations.

All of this makes at least plausible that the use of graphical representations described here could lead many of its “users” to feel that they are visualizing orbitals and their interactions “as they happen”, and as they happen in a “classical reality” at that. It can be argued whether this approach is correct or not, but the fact is that it is simply the way most chemists work, except for some quite narrow fields such as quantum chemistry. Chemistry education without chemical orbitals would not be about chemistry as it is usually practised.

Nevertheless, some of the characteristics of chemical orbitals would fall into the category of alternative conceptions or misconceptions to be overcome and which have even led to proposals of eschewing orbitals in chemical education altogether.

We are aware that our examples come from a variety of methods and that among them there is a wide range of levels of sophistication, but our point does not lie with their origin, but with their usage as *chemical* orbitals.

Our position is that often (as in the examples shown here) these chemical orbitals and their accompanying quantum concepts do not pose special difficulties; in contrast, their visual character may be an asset, so they must be present in chemical education.

Moreover, the usage of a quantum-like jargon is not, in fact, a flaw, but a lexical mannerism, an idiosyncratic feature of the language of chemistry. Every language, even artificial ones, has plenty of these loanwords. They are the sign of the historical becoming of the language, and they are digested into it to the extent that their origins are sometimes difficult to trace back. But the case of chemistry is particular, because many chemists do feel that they are using genuine physics when they employ concepts like ‘orbital’.

From the point of view of strict physicalism, the use of chemical orbitals and related concepts may not be acceptable, not even as an approximation. But the fact is that they are a time-honoured part of chemistry. We do not think that the role of science education is to set right the practice of its science, not even in the case of chemistry, easy-going, pragmatic and open to every influence as it is.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the editor of this journal and one of the editors of the present themed issue (GT) for their help during the editorial process.

References

- Atkins P. W., (1992), *Physical Chemistry*, 4th edn, Oxford University Press: Oxford.
- Avraamidou L. and Osborne J., (2009), The role of narrative in communicating science, *Int. J. Sci. Educ.*, **31**(12), 1683–1707, DOI: 10.1080/09500690802380695.
- Berger J., (2009), *About Looking*, London: Bloomsbury Publishing.
- Chang R. and Goldsby K., (2013), *General Chemistry: The Essential Concepts*, 7th edn, McGraw Hill: New York.
- Chen X. *et al.*, (2014), Water promoting electron hole transport between tyrosine and cysteine in proteins *via* a special mechanism: Double proton coupled electron transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(12), 4515–4524, DOI: 10.1021/ja406340z.
- Coll R. K. and Taylor N., (2002), Mental models in chemistry: Senior chemistry students’ mental models of chemical bonding, *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.*, **3**(2), 175–184.
- Coll R. K. and Treagust D. F., (2001), Learners’ mental models of chemical bonding, *Res. Sci. Educ.*, **31**(3), 357–382.
- Coulson C. A., (1952), *Valence*, 1st edn, Clarendon Press: Oxford.
- Dicks A. P., (2001), Shake for sigma, pray for pi: Classroom orbital overlap analogies, *J. Chem. Educ.*, **88**(4), 426–427, DOI: 10.1021/ed100002p.
- Dirac P. A. M., (1929), Quantum mechanics of many-electron systems, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **123**(792), 714–733, DOI: 10.1098/rspa.1929.0094.
- Erduran S. and Scerri E., (2003), The Nature of Chemical Knowledge and Chemical Education, in Gilbert J., Jong O., Justi R., Treagust D. and Driel J. (ed.), *Chemical Education: Towards Research-based Practice*, Contemporary Trends and Issues in Science Education, Netherlands: Springer, vol. 17, pp. 7–27.
- Giere R., (1996), Visual Models and Scientific Judgement, in *Picturing knowledge: historical and philosophical problems concerning the use of art in science*, University of Toronto Press: Toronto, p. 299 ff.
- Gilbert J., (2005), Visualization: A Metacognitive Skill in Science and Science Education, in John Gilbert, (ed.), *Visualization in Science Education*, Models and Modeling in Science Education. Springer: Netherlands, vol. 1, pp. 9–27.
- Gilbert J. K., (2008), Visualization: An Emergent Field of Practice and Enquiry in Science Education, in Gilbert J. K., Reiner M. and Nakhleh M., (ed.), *Visualization: Theory and Practice in Science Education*, Models and Modeling in Science Education, Springer: Netherlands, vol. 3, pp. 3–24.
- Gillespie R. J., Spencer J. N. and R. S. Moog., (1996), Bonding and molecular geometry without orbitals - the electron domain model, *J. Chem. Educ.*, **73**(7), 622, DOI: 10.1021/ed073p622.
- Grossman R. B., (2003), *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms*, Springer: New York.
- Habraken C., (1996), Perceptions of chemistry: Why is the common perception of chemistry, the most visual of sciences, so distorted?, *J. Sci. Educ. and Tech.*, **5**(3), 193–201, DOI: 10.1007/BF01575303.
- Habraken C., (2004), Integrating into chemistry teaching today’s student’s visuospatial talents and skills, and the

- teaching of today's chemistry's graphical language, *J. Sci. Educ. and Tech.*, **13**(1), 89–94, DOI: 10.1023/B:JOST.0000019641.93420.6f.
- Hoffmann R. and Laszlo P., (1991), Representation in chemistry, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**(1), 1–16, DOI: 10.1002/anie.199100013.
- Humphreys C. J., (1999), Electrons seen in orbit, *Nature*, **401**(6748), 21–22.
- Kobori Y. *et al.*, (2009), Time-resolved EPR characterization of a folded conformation of photoinduced charge-separated state in porphyrin–fullerene dyad bridged by diphenyldisilane, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(5), 1624–1625, DOI: 10.1021/ja8073775.
- Magnasco V., (2004), A model for the chemical bond, *J. Chem. Educ.*, **81**(3), 427.
- Maruyama H. *et al.*, (2014), High-power electrochemical energy storage system employing stable radical pseudocapacitors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **126**(5), 1348–1352, DOI: 10.1002/ange.201308302.
- Moore J., Evans M. and Llewellyn N. M., (2013), Video lecture for unit 4.11 from *Introductory Organic Chemistry – Part 1*, University of Illinois at Urbana – Champaign, for Coursera, Instructor: Professor Jeffrey S. Moore. <https://www.coursera.org/course/orgchem2a>, Accessed 22 December 2013.
- Morcillo J. and Fernández M., (1983), *Química*, Manuales de orientación universitaria, Anaya: Madrid.
- Mulder P., (2011), Are orbitals observable? *Hyle*, **17**(1), 24–35.
- Papaphotis G. and Tsaparlis G., (2008a), Conceptual *versus* algorithmic learning in high school chemistry: The case of basic quantum chemical concepts. Part 1. Statistical analysis of a quantitative study, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **9**(4), 323–331, DOI: 10.1039/B818468M.
- Papaphotis G. and Tsaparlis G., (2008b), Conceptual *versus* algorithmic learning in high school chemistry: The case of basic quantum chemical concepts. Part 2. Students' common errors, misconceptions and difficulties in understanding, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **9**(4), 332–340, DOI: 10.1039/B818470B.
- Ramadas J., (2009), Visual and spatial modes in science learning, *Int. J. Sci. Educ.*, **31**(3), 301–318.
- Ramsey J. L., (1997), Molecular shape, reduction, explanation and approximate concepts, *Synthese*, **111**(3) 233–251.
- Sánchez Gómez P. J. and Martín F., (2003), Quantum *vs.* “classical” chemistry in university chemistry education: a case study of the role of history in thinking the curriculum, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **4**(2), 131–148.
- Scerri E. R., (2000), The failure of reduction and how to resist disunity of the sciences in the context of chemical education, *Sci. Educ.*, **9**(5), 405–425, DOI: 10.1023/A:1008719726538.
- Scerri E. R., (2002), Have Orbitals Really Been Observed?, *J. Chem. Educ.*, **79**(3), 310, DOI: 10.1021/ed079p310.1.
- Simões A., (2004), Textbooks, popular lectures and sermons: The quantum chemist Charles Alfred Coulson and the crafting of science, *Brit. J. Hist. Sci.*, **37**(3), 299–342, DOI: 10.1017/S0007087404005424.
- Simões A., (2008), A quantum chemical dialogue mediated by textbooks: Pauling's the nature of the chemical bond and Coulson's Valence. *Notes Rec. Roy. Soc.*, **62**(3), 259–269, DOI: 10.1098/rsnr.2007.0051.
- Siska P. E., (2006), *University Chemistry*, Pearson Benjamin Cummings: San Francisco.
- Smeenk C. T. L., (2013), A newlook at the hydrogen wave function, *Physics*, **6**, 58, DOI: 10.1103/Physics.6.58.
- Stefani C. and Tsaparlis G., (2009), Students' levels of explanations, models, and misconceptions in basic quantum chemistry: A phenomenographic study, *J. Res. Sci. Teach.*, **46**(5), 520–536, DOI: 10.1002/tea.20279.
- Stodolna A. S. *et al.*, (2013), Hydrogen atoms under magnification: Direct observation of the nodal structure of Stark states, *Phys. Rev. Lett.*, **110**(21), 213001, DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.213001.
- Taber K. S., (2002), Conceptualizing quanta: illuminating the ground state of student understanding of atomic orbitals, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **3**(2), 145–158, DOI: 10.1039/B2RP90012B.
- Taber K. S., (2004), Learning quanta: barriers to stimulating transitions in student understanding of orbital ideas, *Sci. Educ.*, **89**(1), 94–116, DOI: 10.1002/sce.20038.
- Taber K. S., (2009), *Progressing Science Education: Constructing the Scientific Research Programme into the Contingent Nature of Learning Science*, Springer.
- Taber K. S. and Coll R., (2003), Bonding, in Gilbert J., Jong O., Justi R., Treagust D. and Driel J., (ed.), *Chemical Education: Towards Research-based Practice*, Contemporary Trends and Issues in Science Education, Springer: Netherlands.
- Tro N. J., (2007), *Chemistry: A Molecular Approach*, Prentice Hall: Harlow.
- Tsaparlis G., (1997), Atomic and molecular structure in chemical education: A critical analysis from various perspectives of science education, *J. Chem. Educ.*, **74**(8), 922, DOI: 10.1021/ed074p922.
- Tsaparlis G. and Papaphotis G., (2002), Quantum-chemical concepts: Are they suitable for secondary students? *Chem. Educ. Res. Pract.*, **3**(2), 129–144.
- Tsaparlis G. and Papaphotis G., (2009), High-school students' conceptual difficulties and attempts at conceptual change: The case of basic quantum chemical concepts, *Int. J. Sci. Educ.*, **31**(7), 895–930, DOI: 10.1080/09500690801891908.
- Tuckerman M. E., (2011), CHEM-UA 127: *Advanced general chemistry I*. Lecture 17: Introduction to organic chemistry, http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/adv.chem/lectures/lecture_17/node8.html, Accessed 22 December 2013.
- University of Colorado at Boulder. (n. d.), Experiment 15. *The Diels–Alder Reaction: Identification of an unknown dienophile*, <http://orgchem.colorado.edu/Labs/Experiments/Diels-Alder.pdf>, Accessed 16 January 2014.
- Weinberg S., (2003), *Facing Up: Science and Its Cultural Adversaries*, Harvard University Press: Cambridge.

- Weininger S., (1998), Contemplating The Finger: Visuality and the Semiotics of Chemistry, *Hyle*, **4**(1), 3–27.
- Woody A. I., (2000), Putting quantum mechanics to work in chemistry: the power of diagrammatic representation, *Philosophy of Science* 67, Supplement. Proceedings of the 1998 Biennial Meetings of the Philosophy of Science Association. Part II: Symposia Papers: S612–S627.
- Zuo J. M. *et al.*, (1999), Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O, *Nature*, **401**(6748), 49–52.

REFERENCIAS

- Adúriz-Bravo, A. (2012). A “Semantic” View of Scientific Models for Science Education. *Science & Education*, 22(7), 1593–1611. <http://doi.org/10.1007/s11191-011-9431-7>
- Atkins, P., & Friedman, R. (2005). *Molecular quantum mechanics*. Retrieved from <http://library.wur.nl/WebQuery/clc/1756711>
- Autschbach, J. (2012). Orbitals: Some Fiction and Some Facts. *Journal of Chemical Education*, 89(8), 1032–1040. <http://doi.org/10.1021/ed200673w>
- Avraamidou, L., & Osborne, J. (2009). The Role of Narrative in Communicating Science. *International Journal of Science Education*, 31(12), 1683–1707. <http://doi.org/10.1080/09500690802380695>
- Baird, D., Scerri, E. R., & McIntyre, L. C. (2006). *Philosophy of Chemistry: Synthesis of a New Discipline*. Springer.
- Barradas-Solas, F., & Sánchez Gómez, Pedro J. (2014). Orbitals in chemical education. An analysis through their graphical representations. *Chemistry Education Research and Practice*, 15(3), 311–319.
- Bastide, F. (1990). The iconography of scientific texts: principles of analysis. In M. Lynch & S. Woolgar (Eds.), *Representation in scientific practice* (pp. 187–229).
- Bell, N. L., Maron, L., & Arnold, P. L. (2015). Thorium Mono- and Bis(imido) Complexes Made by Reprotonation of cyclo-Metalated Amides. *Journal of the American Chemical Society*, 137(33), 10492–10495. <http://doi.org/10.1021/jacs.5b06630>
- Bensaude-Vincent, B. (2009). The Chemists’ Style of Thinking. *Berichte Zur Wissenschaftsgeschichte*, 32(4), 365–378.
- Bensaude-Vincent, B. (2014). HYLE 20-1 (2014): Philosophy of Chemistry or Philosophy with Chemistry? *HYLE*, 20(1). Retrieved from <http://hyle.org/journal/issues/20-1/bensaude.htm>
- Bent, H. A. (1984). Should orbitals be x-rated in beginning chemistry courses? *Journal of Chemical Education*, 61(5), 421. <http://doi.org/10.1021/ed061p421>
- Bhushan, N., & Rosenfeld, S. (1995). *Metaphorical Models in*

- Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 72(7), 578.
<http://doi.org/10.1021/ed072p578>
- Bhushan, N., & Rosenfeld, S. M. (2000). *Of Minds and Molecules: New Philosophical Perspectives on Chemistry*. Oxford University Press.
- Bodner, G. M. (1991). I have found you an argument: The conceptual knowledge of beginning chemistry graduate students. *Journal of Chemical Education*, 68(5), 385.
- Brunet, E. (nd). Cinética, mecanismo y estereoquímica de la SN2 lección 5. Retrieved October 13, 2015, from
https://www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l5/cinet.html
- Bucat, B., & Mocerino, M. (2009). Learning at the Sub-micro Level: Structural Representations. In P. J. K. Gilbert & P. D. Treagust (Eds.), *Multiple Representations in Chemical Education* (pp. 11–29). Springer Netherlands. Retrieved from
http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-8872-8_2
- Cambrosio, A., Jacobi, D., & Keating, P. (2005). Arguing with Images: Pauling's Theory of Antibody Formation. *Representations*, 89(1), 94–130. <http://doi.org/10.1525/rep.2005.89.1.94>
- Chamizo, J. A. (2010). Una tipología de los modelos para la enseñanza de las ciencias. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 7(1). Retrieved from
<http://reuredc.uca.es/index.php/tavira/article/view/23>
- Chamizo, J. A., & Garritz, A. (2014). Historical Teaching of Atomic and Molecular Structure. In M. R. Matthews (Ed.), *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching* (pp. 343–374). Springer Netherlands. Retrieved from
http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-7654-8_12
- Chandler, D. (2007). *Semiotics: The Basics*. Taylor & Francis.
- Chen, K.-Y., Hsieh, H.-H., Wu, C.-C., Hwang, J.-J., & Chow, T. J. (2007). A new type of soluble pentacene precursor for organic thin-film transistors. *Chemical Communications*, (10), 1065–1067.
<http://doi.org/10.1039/B616511G>
- Chen, X., Ma, G., Sun, W., Dai, H., Xiao, D., Zhang, Y., ... Bu, Y. (2014). Water Promoting Electron Hole Transport between Tyrosine and Cysteine in Proteins via a Special Mechanism: Double Proton Coupled Electron Transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 136(12), 4515–4524.

<http://doi.org/10.1021/ja406340z>

- Chevallard, Y. (1997). La transposición didáctica. Del saber sabio al saber enseñado. (C. Gilman, Trans.).
- Cohen-Tannoudji, Diu, & Laloë. (1991). Quantum Mechanics Volume 1. Wiley-VCH.
- Coll, R. K., France, B., & Taylor, I. (2005). The role of models/and analogies in science education: implications from research. *International Journal of Science Education*, 27(2), 183–198. <http://doi.org/10.1080/0950069042000276712>
- Coll, R. K., & Taylor, N. (2002). Mental Models In Chemistry: Senior Chemistry Students' Mental Models Of Chemical Bonding. *Chemistry Education Research and Practice*, 3(2), 175–184. <http://doi.org/10.1039/B2RP90014A>
- Coll, R. K., & Treagust, D. F. (2001). Learners' Mental Models of Chemical Bonding. *Research in Science Education*, 31(3), 357–382. <http://doi.org/10.1023/A:1013159927352>
- Coopmans, C., Vertesi, J., Lynch, M. E., & Woolgar, S. (2014). Representation in scientific practice revisited. MIT Press.
- Córdoba, M., & Martínez, J. C. (2014). Los orbitales cuánticos y la autonomía del mundo químico. *Theoria: Revista de Teoría, Historia Y Fundamentos de La Ciencia*, 29(80), 261–279.
- Coulson, C. A. (1941). Quantum theory of the chemical bond. In *Proc. R. Soc. Edinb* (Vol. 61, pp. 115–139).
- Coulson, C. A. (1952). Valence; Clarendon. Oxford.
- Coulson, C. A. (1962). Valence. Oxford University Press.
- Coulson, C. A. (1970). Recent developments in valence theory. *Pure and Applied Chemistry*, 24(1), 257–288.
- de Oteyza, D. G., Gorman, P., Chen, Y.-C., Wickenburg, S., Riss, A., Mowbray, D. J., ... others. (2013). Direct imaging of covalent bond structure in single-molecule chemical reactions. *Science*, 340(6139), 1434–1437.
- Dimopoulos, K., Koulaidis, V., & Sklaveniti, S. (2003). Towards an Analysis of Visual Images in School Science Textbooks and Press Articles about Science and Technology. *Research in Science Education*, 33(2), 189–216. <http://doi.org/10.1023/A:1025006310503>
- Dinca, L. E., Fu, C., MacLeod, J. M., Lipton-Duffin, J., Brusso, J. L., Szakacs, C. E., ... Rosei, F. (2013). Unprecedented

- Transformation of Tetrathienoanthracene into Pentacene on Ni(111). *ACS Nano*, 7(2), 1652–1657.
<http://doi.org/10.1021/nn305572s>
- Dooley, L. M. (2002). Case study research and theory building. *Advances in Developing Human Resources*, 4(3), 335–354.
- Erduran, S., Adúriz-Bravo, A. A., & Naaman, R. M. (2006). Developing epistemologically empowered teachers: examining the role of philosophy of chemistry in teacher education. *Science & Education*, 16(9-10), 975–989. <http://doi.org/10.1007/s11191-006-9072-4>
- Erduran, S., & Mugaloglu, E. Z. (2014). Philosophy of Chemistry in Chemical Education: Recent Trends and Future Directions. In *International Handbook of Research in History, Philosophy and Science Teaching* (pp. 287–315). Springer. Retrieved from http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-007-7654-8_10
- Erduran, S., & Scerri, E. (2003). The Nature of Chemical Knowledge and Chemical Education. In J. K. Gilbert, O. Jong, R. Justi, D. F. Treagust, & J. H. Driel (Eds.), *Chemical Education: Towards Research-based Practice* (Vol. 17, pp. 7–27). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. Retrieved from http://link.springer.com/10.1007/0-306-47977-X_1
- Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z., & Winiwarter, W. (2008). How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, 1(10), 636–639.
<http://doi.org/10.1038/ngeo325>
- Evagorou, M., Erduran, S., & Mäntylä, T. (2015). The role of visual representations in scientific practices: from conceptual understanding and knowledge generation to “seeing” how science works. *International Journal of STEM Education*, 2(1), 1–13. <http://doi.org/10.1186/s40594-015-0024-x>
- Fuchs, H. U. (2015). From Stories to Scientific Models and Back: Narrative framing in modern macroscopic physics. *International Journal of Science Education*, 37(5-6), 934–957.
<http://doi.org/10.1080/09500693.2015.1025311>
- Fukui, K. (1982). The role of frontier orbitals in chemical reactions (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21(11), 801–809.
- Galindo, A., & Pascual, P. (1989). *Mecánica Cuántica vol. 1*. Eudema Universidad, Spain.

- Gavroglu, K. (2001). The physicists' electron and its appropriation by the chemists. In *Histories of the Electron, The Birth of Microphysics*, Edited by Jed Z. Buchwald and Andrew Warwick. The MIT Press, MA (pp. 363–400).
- Gavroglu, K., & Simões, A. (2012). *Neither Physics nor Chemistry: a History of Quantum Chemistry*. Cambridge, Mass.: MIT Press.
- Gilbert, J. K. (2010). The role of visual representations in the learning and teaching of science: An introduction. In *Asia-Pacific Forum on Science Learning and Teaching*, Volume 11, Issue 1. Retrieved from http://www.ied.edu.hk/apfslt/v11_issue1/foreword/index.htm#con
- Gilbert, J. K., & Boulter, C. (2012). *Developing Models in Science Education*. Springer Science & Business Media.
- Gillespie, R. J. (1991). What is wrong with the general chemistry course? *Journal of Chemical Education*, 68(3), 192. <http://doi.org/10.1021/ed068p192>
- Gillespie, R. J., Spencer, J. N., & Moog, R. S. (1996). Bonding and Molecular Geometry without Orbitals - The Electron Domain Model. *Journal of Chemical Education*, 73(7), 622. <http://doi.org/10.1021/ed073p622>
- Gkitzia, V., Salta, K., & Tzougraki, C. (2011). Development and application of suitable criteria for the evaluation of chemical representations in school textbooks. *Chemistry Education Research and Practice*, 12(1), 5–14. <http://doi.org/10.1039/C1RP90003J>
- Goodman, N. (1968). *Languages of Art: An Approach to a Theory of Symbol*. Bobbs-Merrill Company.
- Goodwin, W. (2009). Visual Representations in Science. *Philosophy of Science*, 76(3), 372–390. <http://doi.org/10.1086/649812>
- Goodwin, W. (2010). How do Structural Formulas Embody the Theory of Organic Chemistry? *The British Journal for the Philosophy of Science*, 61(3), 621–633. <http://doi.org/10.1093/bjps/axp052>
- Grosholz, E., & Hoffmann, R. (2000). How Symbolic and Iconic Languages Bridge the Two Worlds of the Chemist. Retrieved from <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=eKhy2SCmGNAC&oi=fnd&pg=PA230&ots=DGd4wHPuTM&sig=Vb5BO-eKGsoME1ceRBA5mqH2K0U>
- Grosholz, E. R. (2007). Representation and Productive Ambiguity in

Mathematics and the Sciences. Clarendon Press.

- Gross, A. G., & Harmon, J. E. (2013). *Science from Sight to Insight: How Scientists Illustrate Meaning*. University of Chicago Press.
- Gross, L., Mohn, F., Moll, N., Liljeroth, P., & Meyer, G. (2009). The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy. *Science*, 325(5944), 1110–1114. <http://doi.org/10.1126/science.1176210>
- Grushow, A. (2011). Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital? *Journal of Chemical Education*, 88(7), 860–862. <http://doi.org/10.1021/ed100155c>
- Habraken, C. (2004). Integrating into Chemistry Teaching Today's Student's Visuospatial Talents and Skills, and the Teaching of Today's Chemistry's Graphical Language. *Journal of Science Education and Technology*, 13(1), 89–94. <http://doi.org/10.1023/B:JOST.0000019641.93420.6f>
- Habraken, C. L. (1996). Perceptions of chemistry: Why is the common perception of chemistry, the most visual of sciences, so distorted? *Journal of Science Education and Technology*, 5(3), 193–201. <http://doi.org/10.1007/BF01575303>
- Harrison, A. G., & Treagust, D. F. (2006). Teaching and learning with analogies. In *Metaphor and analogy in science education* (pp. 11–24). Springer. Retrieved from http://link.springer.com/chapter/10.1007/1-4020-3830-5_2
- Hiberty, P. C., Volatron, F., & Shaik, S. (2012). In Defense of the Hybrid Atomic Orbitals. *Journal of Chemical Education*, 89(5), 575–577. <http://doi.org/10.1021/ed200615j>
- Hoffmann, R. (2007). What might philosophy of science look like if chemists built it? *Synthese*, 155(3), 321–336.
- Hoffmann, R. (2014). The Tensions of Scientific Storytelling. *American Scientist*, 102(4), 250. <http://doi.org/10.1511/2014.109.250>
- Hoffmann, R., & Laszlo, P. (1991). Representation in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30(1), 1–16. <http://doi.org/10.1002/anie.199100013>
- Hoffmann, R., & Woodward, R. B. (1968). Conservation of orbital symmetry. *Accounts of Chemical Research*, 1(1), 17–22. <http://doi.org/10.1021/ar50001a003>
- Humphreys, C. J. (1999). Electrons seen in orbit. *Nature*, 401(6748), 21–22.

- Ingold, C. K. (1953). *Structure and mechanism in organic chemistry*. Retrieved from <http://14.139.56.90/handle/1/2028569>
- Itatani, J., Levesque, J., Zeidler, D., Niikura, H., Pépin, H., Kieffer, J. C., ... Villeneuve, D. M. (2004). Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, 432(7019), 867–871. <http://doi.org/10.1038/nature03183>
- Jensen, F. (2007). *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons. Retrieved from <https://books.google.es/books?hl=en&lr=&id=ydXxWigCDXYC&oi=fnd&pg=PT10&dq=jensen+Introduction+to+Computational+Chemistry&ots=9JDOSp0fdP&sig=6OB-iXI6oYorJFNrKdvAUwhk6KY>
- Jensen, J. H. (2010). *Molecular Modeling Basics*. CRC Press.
- Johnstone, A. H. (1991). Why is science difficult to learn? Things are seldom what they seem. *Journal of Computer Assisted Learning*, 7(2), 75–83. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2729.1991.tb00230.x>
- Justi, R., & Gilbert, J. (2000). History and philosophy of science through models: some challenges in the case of “the atom.” *International Journal of Science Education*, 22(9), 993–1009. <http://doi.org/10.1080/095006900416875>
- Justi, R., & Gilbert, J. (2003). Models and modelling in chemical education. In *Chemical education: Towards research-based practice* (pp. 47–68). Springer. Retrieved from http://link.springer.com/chapter/10.1007/0-306-47977-X_3
- Kahn, K. (2011). *Molecular Orbitals in the Diels-Alder Reaction*. Retrieved October 5, 2015, from <http://people.chem.ucsb.edu/kahn/kalju/chem109C/DielsAlde.html>
- Kobori, Y., Shibano, Y., Endo, T., Tsuji, H., Murai, H., & Tamao, K. (2009). Time-Resolved EPR Characterization of a Folded Conformation of Photoinduced Charge-Separated State in Porphyrin- C_{60} -Fullerene Dyad Bridged by Diphenyldisilane. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5), 1624–1625.
- Kotz, J. C., Treichel, P. M., & Weaver, G. C. (2005). *Chemistry and Chemical Reactivity* (6 edition). Belmont, CA: Brooks Cole.
- Koulaidis, V., & Dimopoulos, K. (2005). The co-deployment of visual representations and written language as resources for meaning making in greek primary school science textbooks. *International Journal of Learning*, 12(10), 243–254.

- Kozma, R., Chin, E., Russell, J., & Marx, N. (2000). The Roles of Representations and Tools in the Chemistry Laboratory and Their Implications for Chemistry Learning. *Journal of the Learning Sciences*, 9(2), 105.
http://doi.org/10.1207/s15327809jls0902_1
- Kozma, R., & Russell, J. (2005). Students Becoming Chemists: Developing Representationl Competence. In *Visualization in Science Education* (pp. 121–145). Retrieved from
http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-3613-2_8
- Kress, G., & Leeuwen, T. van. (2006). *Reading images: the grammar of visual design* (Second). Retrieved from
<http://library.wur.nl/WebQuery/clc/1861242>
- Labarca, M., & Lombardi, O. (2007). The Philosophy of Chemistry as a New Resource for Chemistry Education. *Journal of Chemical Education*, 84(1), 187. <http://doi.org/10.1021/ed084p187>
- Labarca, M., & Lombardi, O. (2010a). Acerca del status ontológico de las entidades químicas: el caso de los orbitales atómicos. *Principia: an international journal of epistemology*, 14(3), 309–333.
- Labarca, M., & Lombardi, O. (2010b). Why orbitals do not exist? *Foundations of Chemistry*, 12(2), 149–157.
<http://doi.org/10.1007/s10698-010-9086-5>
- Laszlo, P. (2011). Towards Teaching Chemistry as a Language. *Science & Education*. <http://doi.org/10.1007/s11191-011-9408-6>
- Laszlo, P. (2013). Towards teaching chemistry as a language. *Science & Education*, 22(7), 1669–1706.
- Leifer, M. S. (2014). Is the quantum state real? An extended review of ψ -ontology theorems. *Quanta*, 3(1), 67–155.
- Lennard-Jones, J. E. (1929). The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society*, 25, 668–686.
- Liguori, L. (2014). The Chocolate Shop and Atomic Orbitals: A New Atomic Model Created by High School Students To Teach Elementary Students. *Journal of Chemical Education*, 91(10), 1742–1744. <http://doi.org/10.1021/ed5000108>
- Lombardi, O., & Castagnino, M. (2010). Matters are not so clear on the physical side. *Foundations of Chemistry*, 12(2), 159–166.
<http://doi.org/10.1007/s10698-010-9090-9>
- Lombardi, O., & Labarca, M. (2005). The Ontological Autonomy Of The Chemical World. *Foundations of Chemistry*, 7(2), 125–148.

<http://doi.org/10.1007/s10698-004-0980-6>

- Lynch, M., & Woolgar, S. (1990). Representation in scientific practice. MIT press Cambridge, MA. Retrieved from <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=LIBRO.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=010704>
- Maruyama, H., Nakano, H., Nakamoto, M., & Sekiguchi, A. (2014). High-Power Electrochemical Energy Storage System Employing Stable Radical Pseudocapacitors. *Angewandte Chemie*, 126(5), 1348–1352. <http://doi.org/10.1002/ange.201308302>
- Mendoza, M. A. G. (2005). La Transposición Didáctica: Historia De Un Concepto. *Revista Latinoamericana de Estudios Educativos* (Colombia), (Julio-Diciembre), 83–115.
- Merali, Z. (2015). Quantum physics: What is really real? *Nature*, 521(7552), 278.
- Meynell, L. (2008). Pictures, Pluralism, and Feminist Epistemology: Lessons from “Coming to Understand.” *Hypatia*, 23(4), 1–29. <http://doi.org/10.1111/j.1527-2001.2008.tb01431.x>
- Meynell, L. (2013). Parsing pictures: on analyzing the content of images in science. *Knowledge Eng. Review*, 28(3), 327–345.
- Mikhailovskij, I. M., Sadanov, E. V., Mazilova, T. I., Ksenofontov, V. A., & Velicodnaja, O. A. (2009). Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy. *Physical Review B*, 80(16), 165404.
- Miller, J. P. (2014). Diels-Alder reaction. Retrieved October 10, 2014, from <http://www.jonathanpmiller.com/HOMO-LUMO.htm>
- Morcillo, J. (1998). *Temas básicos de química*. Alhambra.
- Mulder, P. (2011). Are Orbitals Observable? *HYLE-International Journal for Philosophy of Chemistry*, 17(1), 24–35.
- Nahum, T. L., Mamlok-Naaman, R., Hofstein, A., & Taber, K. S. (2010). Teaching and learning the concept of chemical bonding. *Studies in Science Education*, 46(2), 179–207. <http://doi.org/10.1080/03057267.2010.504548>
- Niebert, K., & Gropengiesser, H. (2015). Understanding Starts in the Mesocosm: Conceptual metaphor as a framework for external representations in science teaching. *International Journal of Science Education*, 37(5-6), 903–933. <http://doi.org/10.1080/09500693.2015.1025310>

- Norris, S. P., Guilbert, S. M., Smith, M. L., Hakimelahi, S., & Phillips, L. M. (2005). A theoretical framework for narrative explanation in science. *Science Education*, 89(4), 535–563. <http://doi.org/10.1002/sce.20063>
- Nyachwaya, J., & Gillaspie, M. (2015). Features of representations in general chemistry textbooks: A peek through the lens of the cognitive load theory. *Chemistry Education Research and Practice*. <http://doi.org/10.1039/C5RP00140D>
- Nyachwaya, J. M., & Wood, N. B. (2014). Evaluation of chemical representations in physical chemistry textbooks. *Chemistry Education Research and Practice*, 15(4), 720–728. <http://doi.org/10.1039/C4RP00113C>
- Nye, M. J. (1993). *From chemical philosophy to theoretical chemistry: dynamics of matter and dynamics of disciplines, 1800-1950*. Univ of California Press.
- Ogilvie, J. F. (1990). The nature of the chemical bond—1990: There are no such things as orbitals! *Journal of Chemical Education*, 67(4), 280. <http://doi.org/10.1021/ed067p280>
- Oh, P. S., & Oh, S. J. (2011). What Teachers of Science Need to Know about Models: An overview. *International Journal of Science Education*, 33(8), 1109–1130. <http://doi.org/10.1080/09500693.2010.502191>
- Oliveira, D. K. B. S., Justi, R., & Mendonça, P. C. C. (2015). The Use of Representations and Argumentative and Explanatory Situations. *International Journal of Science Education*, 37(9), 1402–1435. <http://doi.org/10.1080/09500693.2015.1039095>
- Papaphotis, G., & Tsapalis, G. (2008). Conceptual versus algorithmic learning in high school chemistry: the case of basic quantum chemical concepts. Part 1. Statistical analysis of a quantitative study. *Chemistry Education Research and Practice*, 9(4), 323–331. <http://doi.org/10.1039/B818468M>
- Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 53(4), 1367–1400.
- Pauwels, L. (2006). *Visual cultures of science: rethinking representational practices in knowledge building and science communication*. Hanover, N.H.: Dartmouth College Press : University Press of New England. Retrieved from

- <http://catalog.hathitrust.org/Record/005116049>
- Perini, L. (2005). Visual Representations and Confirmation. *Philosophy of Science*, 72(5), 913–926.
<http://doi.org/10.1086/508949>
- Perini, L. (2013). Diagrams in biology. *The Knowledge Engineering Review*, 28(03), 273–286.
- Pichierri, F. (2006). Pentacene. Retrieved July 25, 2015, from
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/pentacene/pentacene.htm>
- Powers, D. C., & Ritter, T. (2009). Bimetallic Pd (III) complexes in palladium-catalysed carbon–heteroatom bond formation. *Nature Chemistry*, 1(4), 302–309.
- Ramadas, J. (2009). Visual and Spatial Modes in Science Learning. *International Journal of Science Education*, 31(3), 301–318.
<http://doi.org/10.1080/09500690802595763>
- Reiner, M. (2009). Sensory cues, visualization and physics learning. *International Journal of Science Education*, 31(3), 343–364.
- Repp, J., Meyer, G., Paavilainen, S., Olsson, F. E., & Persson, M. (2006). Imaging Bond Formation Between a Gold Atom and Pentacene on an Insulating Surface. *Science*, 312(5777), 1196–1199. <http://doi.org/10.1126/science.1126073>
- Ringbauer, M., Duffus, B., Branciard, C., Cavalcanti, E. G., White, A. G., & Fedrizzi, A. (2015). Measurements on the reality of the wavefunction. *Nature Physics*. Retrieved from
<http://www.nature.com/nphys/journal/vaop/ncurrent/full/nphys3233.html>
- Rocke, A. J. (2010). *Image and Reality: Kekulé, Kopp, and the Scientific Imagination*. University of Chicago Press.
- Rose, G. (2012). *Visual methodologies: An introduction to researching with visual materials*. Sage.
- Rudwick, M. J. S. (1976). The Emergence of a Visual Language for Geological Science 1760–1840. *History of Science*, 14(3). Retrieved from <http://0-search.proquest.com/cisne.sim.ucm.es/docview/1298075890/citation>
- Scerri, E., & McIntyre, L. (2014). *Philosophy of Chemistry: Growth of a New Discipline* (Vol. 306). Springer.
- Scerri, E. R. (2000a). Have Orbitals Really Been Observed? *Journal of Chemical Education*, 77(11), 1492.
<http://doi.org/10.1021/ed077p1492>

- Scerri, E. R. (2000b). In "Realism, Reduction, and the Intermediate Position." World Scientific.
- Scerri, E. R. (2001a). The Recently Claimed Observation of Atomic Orbitals and Some Related Philosophical Issues. *Philosophy of Science*, 68(3), S76–S88.
- Scerri, E. R. (2001b). The New Philosophy Of Chemistry And Its Relevance To Chemical Education. *Chemistry Education Research and Practice*, 2(2), 165–170.
<http://doi.org/10.1039/B1RP90016A>
- Scerri, E. R. (2002). Have Orbitals Really Been Observed? *Journal of Chemical Education*, 79(3), 310.
<http://doi.org/10.1021/ed079p310.1>
- Scheibel, M. G., Askevold, B., Heinemann, F. W., Reiijerse, E. J., de Bruin, B., & Schneider, S. (2012). Closed-shell and open-shell square-planar iridium nitrido complexes. *Nature Chemistry*, 4(7), 552–558.
- Schummer, J. (1998a). The Chemical Core of Chemistry I: A Conceptual Approach. *HYLE–International Journal for Philosophy of Chemistry*, 4(2), 129–162.
- Schummer, J. (1998b). The Chemical Core of Chemistry I: A Conceptual Approach. *HYLE–International Journal for Philosophy of Chemistry*, 4(2), 129–162.
- Schwarz, W. H. (2006). Measuring orbitals: provocation or reality? *Angewandte Chemie International Edition*, 45(10), 1508–1517.
- Shankar, R. (2012). *Principles of Quantum Mechanics*. Springer Science & Business Media.
- Simões, A. & Gavroglu K. (2008). Issues in the History of Theoretical and Quantum Chemistry.
- Simões. (2008). Dangerous Liaisons or Unavoidable Associations: Quantum Chemistry at the Crossroads of Chemistry, Physics and Mathematics. In *NEIGHBOURS AND TERRITORIES THE EVOLVING IDENTITY OF CHEMISTRY*. Leuven.
- Simões, A. (2009). Relaciones peligrosas o asociaciones inevitables: la química cuántica en la encrucijada de la química, la física y las matemáticas. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, (4), 319–327.
- Siska, P. E. (2006). *University chemistry*. San Francisco: Pearson Benjamin Cummings.
- Slater, J. C. (1931). Directed valence in polyatomic molecules. *Physical*

Review, 37(5), 481.

Slough, S. W., McTigue, E. M., Kim, S., & Jennings, S. K. (2010). Science Textbooks' Use of Graphical Representation: A Descriptive Analysis of Four Sixth Grade Science Texts. *Reading Psychology*, 31(3), 301–325.

<http://doi.org/10.1080/02702710903256502>

Smeenk, C. T. (2013). A new look at the hydrogen wave function. *Physics*, 6, 58.

Sontag, S. (2011). *On Photography*. Picador.

Stefani, C., & Tsaparlis, G. (2009). Students' levels of explanations, models, and misconceptions in basic quantum chemistry: A phenomenographic study. *Journal of Research in Science Teaching*, 46(5), 520–536. <http://doi.org/10.1002/tea.20279>

Stodolna, A. S., Rouzée, A., Lépine, F., Cohen, S., Robicheaux, F., Gijsbertsen, A., ... Vrakking, M. J. J. (2013). Hydrogen Atoms under Magnification: Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States. *Physical Review Letters*, 110(21), 213001. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.213001>

Stowasser, R., & Hoffmann, R. (1999). What do the Kohn-Sham orbitals and eigenvalues mean? *Journal of the American Chemical Society*, 121(14), 3414–3420.

Taber, K., & Coll, R. (2003). Bonding. In J. Gilbert, O. Jong, R. Justi, D. Treagust, & J. Driel (Eds.), *Chemical Education: Towards Research-based Practice* (Vol. 17, pp. 213–234). Springer Netherlands. Retrieved from <http://www.springerlink.com/content/15j8338416750p6j/abstract/>

Taber, K. S. (2002). Conceptualizing Quanta: Illuminating the Ground State of Student Understanding of Atomic Orbitals. *Chemistry Education Research and Practice*, 3(2), 145–158. <http://doi.org/10.1039/B2RP90012B>

Taber, K. S. (2003). The Atom in the Chemistry Curriculum: Fundamental Concept, Teaching Model or Epistemological Obstacle? *Foundations of Chemistry*, 5(1), 43–84. <http://doi.org/10.1023/A:1021995612705>

Taber, K. S. (2004). Learning quanta: Barriers to stimulating transitions in student understanding of orbital ideas. *Science Education*, 89(1), 94–116. <http://doi.org/10.1002/sce.20038>

Taber, K. S. (2010). Straw Men and False Dichotomies: Overcoming

- Philosophical Confusion in Chemical Education. *Journal of Chemical Education*, 87(5), 552–558.
<http://doi.org/10.1021/ed8001623>
- Tro, N. (2015). *Chemistry in Focus: A Molecular View of Our World*. Cengage Learning.
- Tro, N. J. (2012). Retire the Hybrid Atomic Orbital? Not So Fast. *Journal of Chemical Education*, 89(5), 567–568.
<http://doi.org/10.1021/ed2006289>
- Truhlar, D. G. (2012). Are Molecular Orbitals Delocalized? *Journal of Chemical Education*, 89(5), 573–574.
<http://doi.org/10.1021/ed200565h>
- Tsaparlis, G. (1997). Atomic orbitals, molecular orbitals and related concepts: Conceptual difficulties among chemistry students. *Research in Science Education*, 27(2), 271–287.
<http://doi.org/10.1007/BF02461321>
- Tsaparlis, G., & Papaphotis, G. (2002). Quantum-Chemical Concepts: Are They Suitable for Secondary Students? *Chemistry Education Research and Practice*, 3(2), 129–144.
<http://doi.org/10.1039/B2RP90011D>
- Tsaparlis, G., & Papaphotis, G. (2008). High-school students' conceptual difficulties and attempts at conceptual change: the case of basic quantum chemical concepts. *International Journal of Science Education*, 99999(1), 1–36.
- Tsaparlis, G., & Papaphotis, G. (2009). High-school Students' Conceptual Difficulties and Attempts at Conceptual Change: The case of basic quantum chemical concepts. *International Journal of Science Education*, 31(7), 895–930.
- Van Vleck, J. H., & Sherman, A. (1935). The quantum theory of valence. *Reviews of Modern Physics*, 7(3), 167.
- Vihalemm, R. (2011). The autonomy of chemistry: old and new problems. *Foundations of Chemistry*, 13(2), 97–107.
<http://doi.org/10.1007/s10698-010-9094-5>
- Weinberg, S. (2015). *Lectures on Quantum Mechanics*. Cambridge University Press.
- Woody, A., & Glymour, C. (2000). Missing Elements: What Philosophers of Science Might Discover in Chemistry. In N. Bhushan & S. Rosenfeld (Eds.), *Of Minds and Molecules: New Philosophical Perspectives on Chemistry* (pp. 17–33). New York: Oxford University Press.

- Woody, A. I. (2000). Putting Quantum Mechanics to Work in Chemistry: The Power of Diagrammatic Representation. *Philosophy of Science*, 67(3), S612.
- Woody, A. I. (2004). More Telltale Signs: What Attention to Representation Reveals about Scientific Explanation. *Philosophy of Science*, 71(5), 780–793.
- Woody, A. I. (2004). Telltale Signs: What Common Explanatory Strategies in Chemistry Reveal about Explanation Itself. *Foundations of Chemistry*, 6(1), 13–43.
<http://doi.org/10.1023/B:FOCH.0000020993.09368.b6>
- Woody, A. I. (2011). Concept amalgamation and representation in quantum chemistry. *A handbook of Philosophy of Science*, 6, 427–66.
- Wu, H.-K., & Shah, P. (2004). Exploring visuospatial thinking in chemistry learning. *Science Education*, 88(3), 465–492.
<http://doi.org/10.1002/sce.10126>
- Yamaguchi, Y., Ogawa, K., Nakayama, K., Ohba, Y., & Katagiri, H. (2013). Terazulene: A High-Performance n-Type Organic Field-Effect Transistor Based on Molecular Orbital Distribution Control. *Journal of the American Chemical Society*, 135(51), 19095–19098. <http://doi.org/10.1021/ja410696j>
- Zhang, Q., Li, W.-L., Xu, C.-Q., Chen, M., Zhou, M., Li, J., ... Frenking, G. (2015). Formation and Characterization of the Boron Dicarboxyl Complex [B(CO)₂][−]. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(38), 11078–11083.
<http://doi.org/10.1002/anie.201503686>
- Zimmerman, P. M., Zhang, Z., & Musgrave, C. B. (2010). Singlet fission in pentacene through multi-exciton quantum states. *Nature Chemistry*, 2(8), 648–652.
- Zuo, J. M., Kim, M., O’Keeffe, M., & Spence, J. C. H. (1999). Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O. *Nature*, 401(6748), 49–52. <http://doi.org/http://0-dx.doi.org/cisne.sim.ucm.es/10.1038/43403>
- Zuo, J. M., O’Keeffe, M., & Spence, J. C. H. (2001). Have orbitals really been observed? *Journal of Chemical Education*, 78(7), 877.

